

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155385

(43)Date of publication of application : 27.05.2003

(51)Int.Cl.

C08L 23/00  
C08F 8/30  
C08F 8/42  
C08F212/00  
C08F236/10  
C08K 3/00  
C08L 47/00  
H01B 7/295

(21)Application number : 2002-135959

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 10.05.2002

(72)Inventor : TAKEUCHI TOSHIKAZU  
TOYOIZUMI TAKASHI  
TOYODA NOBUYUKI  
HATTORI IWAKAZU

(30)Priority

Priority number : 2001267740 Priority date : 04.09.2001 Priority country : JP

## (54) POLYMER COMPOSITION AND WIRE COVERING MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame-retardant olefinic polymer composition having excellent flame retardance, excellent balance among tensile strength, tensile elongation, heat resistance, low-temperature characteristics, insulation resistance and flexibility, etc., and especially useful for a wire covering material such as equipment internal wiring or automotive harness or an industrial material such as an insulating tape and the wire covering material formed of the composition.

SOLUTION: This polymer composition comprises (a) 1-99 pts.wt. of an olefinic polymer, (b) 99-1 pt.wt. of a modified hydrogenated conjugated diene polymer having alkoxysilyl groups and/or amino groups [with the proviso that (a)+(b) is 100 pts.wt.] and (c) 5-500 pts.wt. of an inorganic flame retardant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USP 104)**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] (b) the olefin system polymer 1 - 99 weight sections, and (\*\*) -- the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer 99 - 1 weight section (however, (\*\*) + (\*\*) = 100 weight section) which have an alkoxy silyl radical and/or an amino group, and (Ha) the polymer constituent characterized by carrying out 5-500 weight section content of the inorganic flame retardant.

[Claim 2] the above-mentioned (\*\*) -- the polymer constituent according to claim 1 characterized by a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer being either of the polymers manufactured by approach (a) - (d) shown below.

(a) Polymer manufactured by considering as the denaturation polymer which the polymerization of the aromatic series vinyl compound was carried out [ polymer ] to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and made the alkoxysilane compound react to the obtained conjugated diene system polymer, and hydrogenating this denaturation polymer after that.

(b) Polymer manufactured by carrying out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of the organoalkali metal compound which has an amino group, and hydrogenating this polymer after that.

(c) Polymer manufactured by carrying out the polymerization of the partial saturation monomer or these which have conjugated diene and an amino group, and the aromatic series vinyl compound under existence of an organoalkali metal compound, and hydrogenating this denaturation polymer after that.

(d) Polymer manufactured by considering as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and is expressed with the following general formula (1) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and hydrogenating this polymer after that.

$R_1R_2C=N-Y$  .... (1)

R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100 independently among the above-mentioned [general formula (1), respectively. Moreover, Y is a hydrogen atom, the trialkylsilyl group of carbon numbers 3-18, the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100.]

[Claim 3] The polymer constituent according to claim 1 to 2 whose content of the alkoxy silyl radical of the above-mentioned (b) denaturation hydrogenation conjugated diene system

polymer and the amino group is 0.0001 – 5 mmol/g.

[Claim 4] The polymerization body composition object according to claim 1 to 3 with which 50% or more of the aliphatic series double bond based on the conjugated diene which is the partial saturation section of the above-mentioned (b) denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer was saturated.

[Claim 5] the above-mentioned (\*\*) -- the polymerization body composition object according to claim 1 to 4 which is the block copolymer with which a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer includes two or more polymer blocks chosen from the polymer blocks of following (A) – (D).

(A) the aromatic series vinyl compound polymer (block B) vinyl joint content whose aromatic series vinyl compound is 80 % of the weight or more -- less than 25% of the weight of the conjugated diene polymer (block C) vinyl joint content -- a random-copolymer block [claim 6] with 25 % of the weight or more of 90 or less % of the weight of the conjugated diene polymer (block D) aromatic series vinyl compounds, and conjugated diene The polymer constituent according to claim 1 to 5 which is what the above-mentioned (Ha) inorganic flame retardant becomes from a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, or its either.

[Claim 7] the polymer constituent of claims 1–6 -- setting -- (\*\*) -- an ethylene-vinyl acetate system copolymer and/or an ethylene-(meta) acrylic ester system copolymer -- the above-mentioned (\*\*) -- an olefin system polymer and the above-mentioned (\*\*) -- the polymer constituent contained at 99 or less % of the weight in the total quantity (however, (\*\*) + (\*\*) + (\*\*) = 100 % of the weight) with a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer.

[Claim 8] The polymer constituent according to claim 1 to 7 characterized by being an object for wire coverings.

[Claim 9] Wire covering material formed with the polymer constituent of claim 8.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a polymer constituent. In more detail, while excelling in fire retardancy, even if it is the case where it burns, there is no generating of toxic gases, such as halogen gas. Environmental pollutants, such as Lynn and lead, are not contained. Further Moreover, tensile strength, It excels in the balance of many physical properties, such as \*\*\*\* elongation, thermal resistance, a low-temperature property, insulation-proof, and flexibility, and is especially related with the application of industrial use ingredients, such as wire covering material, such as wiring in a device, and a harness for automobiles, and an insulating tape, etc. at a useful fire-resistant olefin system polymer constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the place which is excellent in a physical property and chemical property, olefin system polymers (resin) are various approaches, such as extrusion molding and injection molding, are fabricated by a film, a sheet, a pipe, a container, an electric wire, the cable, etc., and are used widely as household articles and an industrial use ingredient. Since such olefin system resin is a flammability, the approach for carrying out flameproofing of this is variously indicated from the former. For example, the method of using the flame retarder of a halogen system for olefin system resin is learned as the most general approach. However, although these flame retarders demonstrate fire-resistant effectiveness by little combination, there is a problem of generating poisonous gas in corrosive, at the time of combustion. Moreover, the fire-resistant propylene resin constituent which does not use a halogen series flame retardant is indicated in recent years (for example, JP,2-263851,A). However, this constituent was not physical properties and the things which may not necessarily be satisfied fully from a viewpoint of pollution-free and environmental harmony, such as flexibility and flexibility, although the flame retarder of the Lynn system is used, the bleeding based on that hygroscopicity needed to be prevented as a flame retarder and fixed amelioration was accepted by combination of olefin system synthetic rubber and a silane coupling agent about prevention of bleeding. Moreover, the fire-resistant polypropylene constituent which has the bis(2, 3-dibromopropyl) ether and the antimony trioxide of a propylene gay polymer, ethylene-propylene copolymerization rubber, and the tetrabromo bisphenol S is indicated (JP,61-183337,A). However, although the bis(2, 3-dibromopropyl) ether of the tetrabromo bisphenol S was used for this constituent as a flame retarder, this compound was not what there is the so-called misgiving of environmental hormone and may not necessarily be satisfied fully from a viewpoint of environmental harmony. Moreover, since ethylene-propylene copolymerization rubber was used, although fixed amelioration was accepted in impact strength,

this constituent was not wiring and the thing which may not necessarily be satisfied fully about the flexibility demanded at the time of an assembly, for example, when used as wire covering material.

[0003] Furthermore, pollution-free and the approach using the hydrate of inorganic system metallic compounds, such as an aluminum hydroxide and a magnesium hydroxide, as a flame retarder of an environmental harmony mold are indicated recently (for example, JP,10-279736,A). However, in the fire-resistant constituent using the hydrate of such inorganic system metallic compounds, there is a problem that a mechanical property, especially tensile strength will fall if it is necessary to raise the fill of the hydrate of inorganic system metallic compounds and a fill is raised in order to raise fire retardancy, and fabrication nature falls. In order to improve this, the fire-resistant constituent which does not use halogen series flame retardants, such as a metal hydroxide, for the styrene thermoplastic elastomer which denaturalized with the carboxylic acid or the acid anhydride, and polyolefine system resin is indicated (for example, JP,7-165997,A, a 2000-340034 official report). However, it is difficult for the carboxylic acid used for this constituent, or an acid-anhydride denaturation styrene thermoplastic elastomer for there to be problems, such as processing of an unreacted modifier, molecule cutting of a styrene thermoplastic elastomer, and bridge formation, and to acquire the target physical properties with sufficient repeatability in order to carry out the graft of the modifiers, such as a maleic anhydride, to a styrene thermoplastic elastomer under existence of a peroxide. Moreover, although there is effectiveness in improvement in compatibility with an inorganic flame retardant, since [ with few tangle of a molecule with an olefin system polymer ] there is little interface reinforcement effectiveness of an olefin system polymer and an inorganic flame retardant, amelioration of \*\*\*\* elongation, thermal resistance, a low-temperature property, flexibility, etc. is inadequate [ this denaturation styrene thermoplastic elastomer ].

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is excellent in the balance of tensile strength, \*\*\*\* elongation, thermal resistance, a low-temperature property, insulation-proof, flexibility, etc., and aims at offer the wire covering material especially formed in the application of industrial use ingredients, such as wire covering material, such as wiring in a device, and a harness for automobiles, and an insulating tape, etc. with a useful fire-resistant olefin system polymer constituent and this useful fire-resistant constituent while it was made in view of the above-mentioned problem and is excellent in fire retardancy.

[0005]

[The means for solving invention] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention person gave compatibility with an inorganic flame retardant, and the tangle effectiveness of a molecule with an olefin system polymer, did the knowledge of the polymerization body-composition object with which are satisfied of many above-mentioned properties of all being obtained, and completed this invention by using the hydrogenation diene system polymer (collectively henceforth a "denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer") which denaturalized with the compound which has an alkoxy run compound and/or a nitrogen atom. That is, the following polymer constituent is offered by this invention.

[0006] [1] (\*\*) -- the olefin system polymer 1 - 99 weight sections, and (\*\*) -- the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer 99 - 1 weight section (however, (\*\*) + (\*\*) =100 weight section) which have an alkoxy silyl radical and/or an amino group, and

(Ha) the polymer constituent characterized by carrying out 5–500 weight section content of the inorganic flame retardant.

[2] the above-mentioned (\*\*) -- a polymer constituent given in the above [1] characterized by a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer being either of the polymers manufactured by approach (a) – (d) shown below.

(a) Polymer manufactured by considering as the denaturation polymer which the polymerization of the aromatic series vinyl compound was carried out [ polymer ] to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and made the alkoxysilane compound react to the obtained conjugated diene system polymer, and hydrogenating this denaturation polymer after that.

(b) Polymer manufactured by carrying out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of the organoalkali metal compound which has an amino group, and hydrogenating this polymer after that.

(c) Polymer manufactured by carrying out the polymerization of the partial saturation monomer or these which have conjugated diene and an amino group, and the aromatic series vinyl compound under existence of an organoalkali metal compound, and hydrogenating this denaturation polymer after that.

(d) Polymer manufactured by considering as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and is expressed with the following general formula (1) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and hydrogenating this polymer after that.

$R_1R_2C=N-Y$  .... (1)

$R_1$  and  $R_2$  are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the aryl group of carbon numbers 6–20, the aralkyl radical of carbon numbers 7–20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1–100 among the above-mentioned [general formula (1), respectively. Moreover,  $Y$  is a hydrogen atom, the trialkylsilyl group of carbon numbers 3–18, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the aryl group of carbon numbers 6–20, the aralkyl radical of carbon numbers 7–20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1–100.]

[3] A polymer constituent given in above-mentioned [1] – [2] whose content of the alkoxy silyl radical of the above-mentioned (b) denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer and the amino group is 0.0001 – 5 mmol/g.

[4] A polymerization body composition object given in above-mentioned [1] – [3] with which 50% or more of the aliphatic series double bond based on the conjugated diene which is the partial saturation section of the above-mentioned (b) denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer is saturated.

[5] the above-mentioned (\*\*) -- a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer is a block copolymer including two or more polymer blocks chosen from the polymer blocks of following (A) – (D) -- coming out -- a polymerization body composition object given in a certain above-mentioned [1] – [4].

(A) A polymerization body composition object given in above-mentioned [1] – [5] whose aromatic series vinyl compound polymer (block B) vinyl joint content whose aromatic series vinyl compound is 80 % of the weight or more is what the random-copolymer block [6] above-mentioned (Ha) inorganic flame retardant with 25 % of the weight or more of 90 or less % of the weight of the conjugated diene polymer (block D) aromatic series vinyl compounds and conjugated diene becomes [ less than 25% of the weight of the conjugated diene polymer (block

C) vinyl joint content ] from a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, or its either.  
 [7] a polymer constituent given in above-mentioned [1] - [6] -- setting -- (\*\*) -- an ethylene-vinyl acetate system copolymer and/or an ethylene-(meta) acrylic ester system copolymer -- the above-mentioned (\*\*) -- an olefin system polymer and the above-mentioned (\*\*) -- the polymer constituent contained at 99 or less % of the weight in the total quantity (however, (\*\*) + (\*\*) + (\*\*) = 100 % of the weight) with a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer.

[8] A polymer constituent given in either of above-mentioned [1] - [7] characterized by being an object for wire coverings.

[9] Wire covering material formed with the polymer constituent of the above [8].

[0007]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of the polymer constituent of this invention is explained concretely. the polymer constituent of this invention -- (\*\*) -- the olefin system polymer 1 - 99 weight sections, and (\*\*) -- it is characterized by carrying out 5-500 weight section content of the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer 99 - 1 weight section (however, (\*\*) -- + (\*\*) -- it being collectively called "a polymer component (M)" = 100 weight section and the following) which have an alkoxy silyl radical and/or an amino group, and (Ha) the inorganic flame retardant. Hereafter, it explains still more concretely for every component.

[0008] 1. the olefin system polymer (the following -- "(\*\*) -- it may be called component") used for olefin system polymer this invention is crystalline polyolefin resin (polymer) obtained from the polymerization according one sort or two sorts or more of monoolefins to either a high pressure process or a low voltage method, and polyethylene, polypropylene, and its polybutene -1 are desirable especially. This polyolefin resin may be a homopolymer and may be other monomers and a copolymer which it comes to copolymerize.

[0009] As other copolymerizable monomers, for example Ethylene (it removes, when a main polymer is polyethylene), A propylene (it removes, when a main polymer is polypropylene), butene-1 (it removes, when a main polymer is polybutene -1), A pentene -1, a hexene -1, a heptene -1, the straight chain-like alpha olefin; 4-methyl pentene -1 of octene-1 grade, 2-methylpropene -1, 3-methyl pentene -1, 5-methyl hexene -1, 4-methyl hexene -1 Four, The letter alpha olefin of branching of 4-dimethyl pentene-1 grade; said alpha olefin and the monomer which can be copolymerized can be mentioned to a list. As loadings of these copolymerizable monomer component, it is 15 or less % of the weight preferably 20 or less % of the weight. As long as it has crystallinity about the format of the copolymer at the time of copolymerizing these, there may not be especially a limit, for example, may be any, such as a random mold, a block type, graft molds, and these hybrid models.

[0010] As a desirable copolymer used as an olefin system polymer, a propylene-ethylene copolymer, a propylene-butene-1 copolymer, a butene-1-ethylene copolymer, a propylene-ethylene-butene-1 copolymer, etc. can be mentioned. These polyolefine system polymer is one-sort independent, or can be used combining two or more sorts.

[0011] The loadings of the (b) component in a polymer component (M) are 1 - 99 % of the weight, and are 20 - 80 % of the weight still more preferably ten to 90% of the weight preferably. If the mechanical strength of the constituent of this invention and thermal resistance fall that it is less than 1 % of the weight and it exceeds 99 % of the weight, \*\*\*\* elongation and flexibility will fall.

[0012] 2. Denaturation Hydrogenation Conjugated Diene System Polymer Which Has Alkoxy



Silyl Radical Which is One of the Denaturation Hydrogenation Conjugated Diene System Polymers (Following -- "(\*)" -- it May be Called Component") Used for Denaturation Hydrogenation Conjugated Diene System Polymer this Invention Conjugated diene or conjugated diene, and an aromatic series vinyl compound among an inactive organic solvent By making an organoalkali metal compound into a polymerization initiator, a polymerization is carried out, and it can consider as the denaturation polymer which made the alkoxysilane compound react to the obtained conjugated diene system polymer, and can obtain easily by hydrogenating this denaturation polymer after that. It is the radical which at least one alkoxy chosen from the alkyloxy of carbon numbers 1-20, the aryloxy of carbon numbers 6-20, and the aralkyloxy of carbon numbers 7-20 as the above "an alkoxy silyl radical" combined with the silicon atom. Specifically, methoxy, ethoxy, butoxy, propoxy ones, cutting-pliers ROKISHI, neo cutting-pliers ROKISHI, HEKISHIROKISHI, friend ROKISHI, phenoxy, and the thing that ARUKOKISHI and silicon atoms, such as methoxy and ethoxy, friend ROKISHI and phenoxy, combined preferably are mentioned.

[0013] As the above "conjugated diene", 1,3-butadiene, an isoprene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 1,3-pentadiene, the 2-methyl-1,3-butadiene, 1,3-hexadiene, 1,3-cyclohexadiene, 4, the 5-diethyl-1,3-butadiene, 3-butyl-1,3-butadiene, a myrcene, a chloroprene, etc. are mentioned, for example. In this, 1,3-butadiene and an isoprene are desirable.

[0014] Moreover, as a monomer which carries out a polymerization, although the above-mentioned "conjugated diene" independent one is sufficient, a polymerization can be carried out with other compounds, for example, the polymerization of the "aromatic series vinyl compound" can be carried out to the above "conjugated diene." As the above "an aromatic series vinyl compound", styrene, tert-butyl styrene, alpha-methylstyrene, p-methyl styrene, p-ethyl styrene, divinylbenzene, 1, and 1-diphenyl styrene, vinyl naphthalene, vinyl anthracene, N, and N-diethyl-p-aminoethyl styrene, vinylpyridine, etc. are mentioned. In this, styrene and tert-butyl styrene are desirable. In addition, the polymerization of the compound of further others may be added and carried out to the above "conjugated diene" and the above "an aromatic series vinyl compound" in this case.

[0015] As the above "an organoalkali metal compound" which is a polymerization initiator, an organolithium compound, an organic sodium compound, etc. are mentioned and especially an organolithium compound is desirable. Although there is especially no limitation about the amount of the organoalkali metal compound used and various amounts can be used if needed, it is usually 0.02 - 15% of the weight per 100 % of the weight of monomers of an amount, and is preferably used in 0.03 - 5% of the weight of an amount.

[0016] Although there is no limitation in the structure as long as it can make it able to react to a conjugated diene system polymer and can consider as a denaturation polymer as an alkoxysilane compound which makes an alkoxysilane compound react to a conjugated diene system polymer, the alkoxysilane compound expressed with the following general formulas (2) is used.



the case where  $R_3$  is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100 among [type, and there is two or more  $R_3$  -- every -- the radical, from which the same radical also differs is sufficient as  $R_3$ . the case where  $R_4$  is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, and the aralkyl radical of carbon

numbers 7-20, and there is two or more R4 -- every -- the radical, from which the same radical also differs is sufficient as R4. When X is a substituent which has the polar group which O atom and any one or more Si atoms contain at least and there is two or more X, a radical which is [ same being the radical or ] different is sufficient each as X, and the substituent with X [ independent each ] may also form cyclic structure. m is 1, 2, or 3 and n shows the integer of 0, 1, 2, or 3. The sums of m and n are 1-4. Especially m is 2 or 3 and, as for n, 0 or 1 is desirable.]

[0017] As an alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned general formula (2), the compound of a publication is mentioned in application-for-patent 2002-083931 specification for which it applied previously. In it, as a desirable example, a tetra-ethoxy silane, a tetramethoxy silane, Methyl triethoxysilane, a methyl TORIMETOKIRI silane, dimethyldimethoxysilane, Dimethyl diethoxysilane, methyl triphenoxysilane, a JIMECHIRUJI phenoxy silane, 1-trimethylsilyl - 2-dimethoxy-1-aza--2-silacyclo pentane, 1-trimethylsilyl - 2-diethoxy-1-aza--2-silacyclo pentane, Gamma-glycidoxypentyltrimethoxysilane, gamma-glycidoxy propyl methyldimethoxysilane, Gamma-glycidoxypentylmethyldiethoxysilane, gamma-glycidoxy propyltriethoxysilane, Gamma-methacryloxypropylmethyldimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl METORI methoxysilane, Trimethylsiloxy triphenoxysilane, trimethylsiloxy trimethoxysilane, trimethylsiloxy triethoxysilane, trimethylsiloxy TORIBUTOKI gardenia fruit run and 1, 1 and 3, and 3-tetramethyl-1-phenoxy disiloxane etc. is mentioned.

[0018] When the polymerization invert ratio of the polymerization reaction for manufacturing a conjugated diene system polymer becomes 90% - 100%, as for the denaturation approach with the above-mentioned alkoxysilane compound, it is desirable to add the above-mentioned alkoxysilane compound in a polymerization system, and to perform a reaction of degeneration. Before a polymerization invert ratio reaches to 90%, you may add, and while a polymerization reaction advances, a silane compound may be added intermittently or continuously and a reaction of degeneration may be performed.

[0019] The amount of the above-mentioned alkoxysilane compound used is a 0.1 to 1.5 time mol preferably [ it is desirable and ] to a 0.05 to 5 time mol, and a pan to the mol number of the active spots of the organoalkali metal compound origin.

[0020] The content of the alkoxy silyl radical in the conjugated diene system polymer obtained is usually 0.003-0.1mmo1/g preferably [ it is desirable and ] to 0.001-1mmo1/g and a pan 0.0001 to 5 mmol/g. In addition, although an alkoxy silyl radical exists in a polymer chain end, it may usually exist in a side chain.

[0021] How the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer which has the amino group which is one of the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymers used for this invention introduces the amino group can be easily acquired by the approach of (b) - (d) shown below, for example, although there is especially no limitation.

(b) The polymerization of the aromatic series vinyl compound is carried out to conjugated diene or conjugated diene under existence of the organoalkali metal compound which has an amino group, and it is manufactured by hydrogenating this polymer after that.

(c) The polymerization of the partial saturation monomer or these which have conjugated diene and an amino group, and the aromatic series vinyl compound is carried out under existence of an organoalkali metal compound, and it is manufactured by hydrogenating this denaturation polymer after that.

(d) It considers as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and is expressed with the following general

formula (1) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and is manufactured by hydrogenating this polymer after that.

$$R_1R_2C=N-Y \dots (1)$$

R1 and R2 are a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the aryl group of carbon numbers 6–20, the aralkyl radical of carbon numbers 7–20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1–100 independently among the above-mentioned [general formula (1), respectively. Moreover, Y is a hydrogen atom, the trialkylsilyl group of carbon numbers 3–18, the alkyl group of carbon numbers 1–20, the aryl group of carbon numbers 6–20, the aralkyl radical of carbon numbers 7–20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1–100.]

[0022] As an organoalkali metal compound which has the amino group used by the approach of (b), the following general formula (3) or (4) are mentioned.

[0023]

[Formula 1]

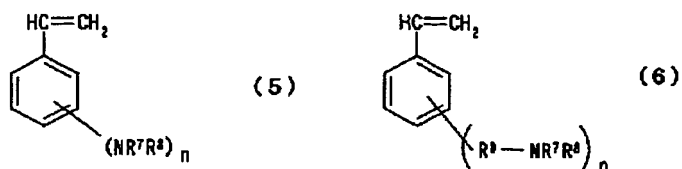


[0024] Among the above-mentioned [general formula (3), both R3 and R4 are the trialkylsilyl groups of carbon numbers 3-18, or either is the above-mentioned trialkylsilyl group, and another side is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100. Moreover, R5 in the above-mentioned general formula (3) and (4) is the alkylene group or alkylidene radical of carbon numbers 1-20. Furthermore, R6 in the above-mentioned general formula (4) is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100.]

As an organoalkali metal compound expressed with the above-mentioned general formula (3) or (4), the compound of a publication is mentioned in application-for-patent 2002-083931 specification for which it applied previously. In it, as a desirable example, a 3-RICHIO-1-[bis[ N and N-] (trimethylsilyl)] amino propane (CAS No.289719-98-8), 2-RICHIO-1-[bis[ N and N-] (trimethylsilyl)] aminoethane, 3-RICHIO -2, a 2-dimethyl-1-[bis[ N and N-] (trimethylsilyl)] amino propane, Aza-[ 2, 2, 5, / 5-tetramethyl-1-(3-RICHIO propyl)-1-] - 2, 5-JISHIRA cyclopentane, Aza-[ 2, 2, 5, / 5-tetramethyl-1-(3-RICHIO -2, 2-dimethyl-propyl)-1-] - 2, 5-JISHIRA cyclopentane, Aza-[ 2, 2, 5, / 5-tetramethyl-1-(2-RICHIO ethyl)-1-] - 2, 5-JISHIRA cyclopentane, A 3-RICHIO-1-[N-(tert-butyl-dimethylsilyl)-N-trimethylsilyl] amino propane, A 3-RICHIO-1-(N-methyl-N-trimethylsilyl) amino propane, a 3-RICHIO-1-(N-ethyl-N-trimethylsilyl) amino propane, etc. are mentioned. As a partial saturation monomer which has the amino group used by the approach of (c), it is the following general formula (5) or (6).

[0025]

[Formula 2]



[0026] Both are the trialkylsilyl groups of carbon numbers 3-18, or either is the above-mentioned trialkylsilyl group, and another side of R7 and R8 is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100 among [the above-mentioned general formula (5) and (6). Moreover, R9 is the alkylene group or alkylidene radical of carbon numbers 1-20 among the above-mentioned general formula (6). Furthermore, n in the above-mentioned general formula (5) and (6) is 1-3.]

[0027] As a partial saturation monomer expressed with the above-mentioned general formula (5) or (6), the compound of a publication is mentioned in application-for-patent 2002-083931 specification for which it applied previously. In it, as a desirable example, p-[N and N-bis(trimethylsilyl) amino] styrene, p-[N and N-bis(trimethylsilyl) aminomethyl] styrene, p-[2-[N and N-bis(trimethylsilyl) amino] ethyl] styrene, m-[N and N-bis(trimethylsilyl) amino] styrene, p-(N-methyl-N-trimethylsilyl amino) styrene, p-(N-methyl-N-trimethylsilyl aminomethyl) styrene, etc. are mentioned. the amount of the partial saturation monomer used expressed with a general formula (5) or (6) -- the mol of the active spot of the organic alkali-metal origin -- a number -- receiving -- a 0.01 - 100 time mol -- desirable -- a 0.01 - 10 time mol -- especially, a mol comes out comparatively 1.0 - 3.0 times preferably, and it adds. Moreover, as for reaction time, it is desirable to carry out in 1 second - 2 hours. Furthermore, a partial saturation monomer can be added at the time of the arbitration before polymerization termination, after polymerization termination, etc. in the middle of a polymerization at the time of initiation of a polymerization.

[0028] As a compound of the above-mentioned general formula (1) used by the approach of (d), the compound of a publication is mentioned in application-for-patent 2002-083931 specification for which it applied previously. In it, N-benzylidene monomethylamine, N-benzylidene ethylamine, N-benzylidene butylamine, N-benzylidene aniline, etc. are mentioned as a desirable example. although especially the amount of [ in the case used of making the compound expressed with the above-mentioned general formula (1) react with the above-mentioned conjugated diene system polymer, and denaturalizing ] does not have limitation -- usually -- the mol of the active spot of the organoalkali metal compound origin -- a number -- receiving -- a 0.2 - 3 time mol -- desirable -- a 0.3 - 1.5 time mol -- a mol comes out comparatively 0.4 - 1.3 times still more preferably, and it adds.

[0029] The content of the amino group in the conjugated diene system polymer obtained is usually 0.003-0.1mmo1/g preferably [ it is desirable and ] to 0.001-1mmo1/g and a pan 0.0001 to 5 mmol/g. In addition, especially limitation does not have the location of the amino group, it may exist in a polymer chain end, and may exist in a side chain. The 1st class amino group and/or the 2nd class amino group of the amino group are desirable.

[0030] this invention -- using -- having -- denaturation -- hydrogenation -- conjugated diene -- a system -- a polymer -- one -- a \*\* -- it is -- an alkoxyl group -- the amino group -- having -- denaturation -- hydrogenation -- conjugated diene -- a system -- a polymer -- a

process -- especially -- limitation -- there is nothing -- although -- for example -- the following -- being shown -- (-- e --) - (-- g --) -- an approach -- easy -- it can obtain .

(e) It considers as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of the organoalkali metal compound which has an amino group, and is expressed with the above-mentioned general formula (2) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and is manufactured by hydrogenating this polymer after that.

(f) It considers as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the partial saturation monomer or these which have conjugated diene and an amino group, and the aromatic series vinyl compound under existence of an organoalkali metal compound, and is expressed with the above-mentioned general formula (2) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and is manufactured by hydrogenating this denaturation polymer after that.

(g) It considers as the denaturation polymer to which the compound which carries out the polymerization of the aromatic series vinyl compound to conjugated diene or conjugated diene under existence of an organoalkali metal compound, and is expressed with the following general formula (7) by the obtained conjugated diene system polymer was made to react, and is manufactured by hydrogenating this polymer after that.



the case where  $R_9$  is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, or the ORGANO siloxy radical of carbon numbers 1-100 among [type, and there is two or more  $R_3$  -- every -- the radical, from which the same radical also differs is sufficient as  $R_3$ . the case where  $R_{10}$  is the alkyl group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, and the aralkyl radical of carbon numbers 7-20, and there is two or more  $R_{10}$  -- every -- the radical, from which the same radical also differs is sufficient as  $R_{10}$ . When  $X$  is a substituent which has a polar group containing N atom and there is two or more  $X$ , a radical which is [ same being the radical or ] different is sufficient each as  $X$ , and the substituent with  $X$  [ independent each ] may also form cyclic structure.  $m$  is 1, 2, or 3 and  $n$  shows the integer of 1, 2, or 3. The sums of  $m$  and  $n$  are 1-4. Especially  $m$  is 2 or 3 and, as for  $n$ , 1 is desirable.]

[0031] As an alkoxysilane compound expressed with the above-mentioned general formula (7), the compound of a publication is mentioned in application-for-patent 2002-083931

specification for which it applied previously. In it, as a desirable example, N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl trimethoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl triethoxysilane, An N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl dimethylethoxy silane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl dimethyl methoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl methyldiethoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl trimethoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl triethoxysilane, An N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl dimethylethoxy silane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl dimethyl methoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl methyldiethoxysilane, N and N-bis(trimethylsilyl) aminoethyl methyl dimethoxysilane, N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl trimethoxysilane, N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl triethoxysilane, An N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl dimethylethoxy silane, N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl dimethyl methoxysilane, N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl methyldiethoxysilane,

N-methyl-N-trimethylsilyl aminopropyl methyl dimethoxysilane, N and N-dimethylaminopropyl trimethoxysilane, N, and N-dimethylaminopropyl triethoxysilane, N and N-dimethylaminopropyl dimethylethoxy silane, N, and N-dimethylaminopropyl dimethyl methoxysilane, N and N-dimethylaminopropyl methyl diethoxysilane, N, and N-dimethylaminopropyl methyl dimethoxysilane, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methyl propylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(trimethoxysilyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(trimethoxysilyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(trimethoxysilyl)-1-propane amine, An N-(1-methyl propylidene)-3-(trimethoxysilyl)-1-propane amine, An N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(trimethoxysilyl)-1-propane amine, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(methyl dimethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(methyl dimethoxy silyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(methyl dimethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methyl propylidene)-3-(methyl dimethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(methyl dimethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(methyl diethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(methyl diethoxy silyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(methyl diethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methyl propylidene)-3-(methyl diethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(methyl diethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(dimethyl methoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(dimethyl methoxy silyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(dimethyl methoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methyl propylidene)-3-(dimethyl methoxy silyl)-1-propane amine, An N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(dimethyl methoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(dimethylethoxy silyl)-1-propane amine, An N-(1-methylethylidene)-3-(dimethylethoxy silyl)-1-propane amine, An N-ethylidene-3-(dimethylethoxy silyl)-1-propane amine, an N-(1-methyl propylidene)-3-(dimethylethoxy silyl)-1-propane amine, an N-(4-N and N-dimethylamino benzylidene)-3-(dimethylethoxy silyl)-1-propane amine, etc. are mentioned.

[0032] The content of the alkoxy silyl radical in the conjugated diene system polymer obtained and the amino group is usually 0.003–0.1mmol/g preferably [ it is desirable and ] to 0.001–1mmol/g and a pan 0.0001 to 5 mmol/g. In addition, although these radicals exist in a polymer chain end, they may usually exist in a side chain.

[0033] alkoxysilane -- a compound -- and/or -- the amino group -- having -- a compound -- reacting -- making -- conjugated diene -- a system -- a polymer -- conjugated diene -- a polymerization -- carrying out -- \*\*\*\*\*ing -- although -- obtaining -- having -- a constituent -- physical properties -- and -- fabrication -- a sex -- a point -- from -- the following -- ( -- A -- ) - ( -- D -- ) -- a polymer -- a block -- inside -- from -- choosing -- having had -- two -- more than -- a polymer -- a block -- containing -- a block copolymer -- being desirable . (A) the aromatic series vinyl compound polymer (block B) vinyl joint content whose aromatic series vinyl compound is 80 % of the weight or more -- less than 25% of the weight of the conjugated diene polymer (block C) vinyl joint content -- the random-copolymer block [0034] of 25 % of the weight or more of 90 or less % of the weight of the conjugated diene polymer

(block D) aromatic series vinyl compounds, and conjugated diene. Moreover, about the presentation ratio of the above "conjugated diene" and the above "the vinyl aromatic compound" in the above "a conjugated diene system polymer", although there is especially no limitation, it can usually be preferably made into the range of 30 - 92 % of the weight of conjugated dienes, and 70 - 8 % of the weight of aromatic series vinyl compounds still more preferably 95 to 5% of the weight with 5 - 95 % of the weight 5 - 100 % of the weight of conjugated dienes, and 95 - 0 % of the weight of aromatic series vinyl compounds.

[0035] In the random-copolymer block of the above (D), the so-called taper type from which an aromatic series vinyl compound content changes in a monad continuously may also be included. moreover, as an example of the above "(A) Block copolymer including two or more polymer blocks chosen from the polymer blocks of - (D)" (A) -(B) (A)-(C) (A)-(D) and (C)- (D) -- x-Y (B) -(C) and [(A)-(B)] x-Y and [(A)- (C) --] -- x-Y [--- (--- A ---) - (--- D ---) ---] -- x-Y -- [--- (--- C ---) - (--- D ---) ---] -- x-Y -- [--- (--- B ---) - (C) ---] -- (A) - (B)-(C) (A)-(B)-(D) (A)-(B)-(A) -- (A) - (C)-(A) (A)-(D)-(A) (A)-(D)- (C) -- x-Y (A) -(C)-(B) (B)-(C)- (B) and [--- (A)-(B)-(C) ---] -- x-Y [--- (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- [--- (A)-(C)- (A) ---] -- x-Y [(A)-(D)-(A)] x-Y and [--- (A)-(D)- (C) ---] -- (A) -(B)-(A)-(B) (B)-(A)-(B)- (A) -- (A) -(C)-(A)-(C) (C)-(A)-(C)- (A) -- [--- (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) - (--- B ---) ---] -- x-Y -- (--- A ---) - (--- B ---) - (A) - (B) - (A) -- x-Y [--- (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- [--- (--- B ---) - (A) ---] -- [--- (--- C ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- [--- (--- D ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- (--- B ---) - (A) - (B) - (C) -- (B) -(A)-(B)-(A) (B)-(A)-(C)-(A) -- (C) -(A)-(D)-(A) (C)-(A)-(D)- (C) -- x-Y [--- (--- C ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- C ---) ---] -- x-Y -- [--- (D)-(A)-(B)- (A) ---] -- x-Y [--- (--- D ---) - (--- A ---) - (--- C ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- [--- (D)-(A)-(D)- (A) ---] -- [--- (--- D ---) - (--- A ---) - (--- D ---) - (--- C ---) ---] -- x-Y -- (--- D ---) - (--- A ---) - (B) - (A) - (B) -- (D) -(B)- (A) -(B)-(A) (D)-(A)-(C)-(A)-(C) -- x-Y (D) -(C)-(A)-(C)- (A) and [--- (D)-(A)-(B)-(A)- (B) ---] -- (--- D ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) -- [--- (--- D ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) - (--- B ---) - (--- A ---) ---] -- x-Y -- etc. -- mentioning -- having (however, x being the integer of 2-8 and Y being the residue of a coupling agent.) . When making it a pellet configuration, it is desirable to include at least one or more (A) and/or (B) polymer blocks as a block component of the outside of a hydrogenation denaturation polymer.

[0036] As the above-mentioned coupling agent, a halogenated compound, an epoxy compound, a carbonyl compound, a polyvinyl compound, etc. are mentioned, and, specifically, methyl dichlorosilane, methyltrichlorosilane, butyl trichlorosilane, tetra-chlorosilane, dibromoethane, epoxidized soybean oil, a divinylbenzene, tetra-chloro tin, butyl TORIKURORO tin, tetra-chloro germanium, bis(trichlorosilyl) ethane, adipic-acid diethyl, adipic-acid dimethyl, a dimethyl terephthalic acid, a diethyl terephthalic acid, the poly isocyanate, etc. are mentioned, for example.

[0037] Hydrogenation is performed partially [ the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer which has the alkoxy silyl radical and/or amino group of this invention / the denaturation polymer which has the alkoxy silyl radical and/or amino group which were obtained as mentioned above ], or alternatively. There is especially no limitation about the approach of this hydrogenation, and a reaction condition, and it is usually carried out by carrying out hydrogenation to the bottom of existence of a hydrogenation catalyst under 20-150 degrees C and the hydrogen pressurization of 0.1-10MPa. In this case, the rate of hydrogenation can be selected to arbitration by changing the amount of a hydrogenation catalyst, the hydrogen pressure force of hydrogenation reaction time, or reaction time. 50% or more of the aliphatic

series double bond based on the conjugated diene whose rate of hydrogenation is the partial saturation section -- desirable -- 80% or more -- especially -- desirable -- 95% or more -- it is . In addition, although it exists in a principal chain or a side chain as an aliphatic series double bond, hydrogenation may be carried out at random, priority is given to a side chain, and hydrogenation may be carried out, and hydrogenation of the principal chain may be given [ priority ] and carried out. The compound containing the element periodic tables Ib, IVb, Vb, and VIb, VIIb and the compound containing either of the VIII group metals, for example, Ti, V, Co, nickel, Zr, Ru, Rh, Pd, Hf, and Re, and Pt atom can usually be used as the above-mentioned hydrogenation catalyst. As the above-mentioned hydrogenation catalyst, specifically For example, Ti, Zr, Hf, Co, Metallocene system compounds, such as nickel, Pd, Pt, Ru, Rh, and Re, Pd, The support mold heterogeneous catalyst which made support, such as carbon, a silica, an alumina, and the diatom earth, support metals, such as nickel, Pt, Rh, and Ru, Organometallic compounds, such as a homogeneous system Ziegler type catalyst which combined the organic salt of metallic elements, such as nickel and Co, or an acetylacetonate salt, and reducing agents, such as organic aluminium, and Ru, Rh, or a complex, fullerene, a carbon nanotube to which occlusion of the hydrogen was carried out, etc. are mentioned. The metallocene compound which contains Ti, Zr, Hf, Co, or nickel in this is desirable among an inactive organic solvent at the point which can carry out a hydrogenation reaction in a homogeneous system. Furthermore, the metallocene compound containing Ti, Zr, or Hf is desirable. Since the hydrogenation catalyst to which especially a titanocene compound and alkyl lithium were made to react is a cheap industrial especially useful catalyst, it is desirable. As a concrete example, the hydrogenation catalyst of a publication is mentioned to JP,1-275605,A, JP,5-271326,A, JP,5-271325,A, JP,5-222115,A, JP,11-292924,A, JP,2000-37632,A, JP,59-133203,A, JP,63-5401,A, JP,62-218403,A, JP,7-90017,A, JP,43-19960,B, and JP,47-40473,B. In addition, one sort of above-mentioned hydrogenation catalysts may be used, or can also use two or more sorts together. In this invention, the residue of a catalyst is removed after hydrogenation if needed, or the antioxidant of a phenol system or an amine system is added, and a hydrogenation denaturation polymer is isolated from a hydrogenation denaturation polymer solution after that. Isolation of a hydrogenation denaturation polymer can throw in under churning the approach and hydrogenation denaturation polymer solution which an acetone or alcohol is added [ solution ] and settle it for example, in a hydrogenation denaturation polymer solution in boiling water, and can be performed by the approach of carrying out distillation removal of the solvent etc. the weight average molecular weight by the polystyrene conversion in the GPC method although especially the molecular weight of the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer which has the alkoxy silyl radical and/or amino group of this invention is not limited -- 30,000-2 million -- desirable -- 40,000-1 million -- it is 50,000-500,000 still more preferably.

[0038] The loadings of the (b) component in a polymer component (M) are 1 - 99 % of the weight, and are 20 - 80 % of the weight still more preferably ten to 90% of the weight preferably. If the \*\*\*\* elongation and flexibility of a constituent of this invention fall that it is less than 1 % of the weight and it exceeds 99 % of the weight, a mechanical strength and thermal resistance will fall.

[0039] 3. As an inorganic flame retardant (it may be called "a component (Ha)" below) used for inorganic flame retardant this invention, the hydrate of inorganic metallic compounds, such as an aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, zirconium hydroxide, basic magnesium carbonate, a dolomite, a hydrotalcite, a calcium hydroxide, a barium hydroxide, a hydrate of tin oxide, and borax, etc. can be mentioned. Especially, a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide are desirable.



[0040] In this invention, surface treatment may be carried out for the front face of an inorganic flame retardant by organometallic compound; silane coupling agents, such as fatty acids, such as stearin acid, oleic acid, and a palmitic acid, or metal salt; paraffin of those, a wax, polyethylene wax or those denaturation object; organic boranes, and organic titanate, etc. Since the amelioration effectiveness of tensile strength is remarkable, what carried out surface treatment by the silane coupling agent especially is desirable.

[0041] When using a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide as an inorganic flame retardant, a crystal grows well and what has few condensation is desirable. A BET specific surface area is the magnesium hydroxide or aluminum hydroxide which is in the range of 3–10m<sup>2</sup>/g, and has preferably 0.2–5 micrometers of secondary [ an average of ] particle diameter in the range of 0.5–3 micrometers especially below 20m<sup>2</sup>/g. As long as a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide satisfies the above-mentioned property, any of synthetic compounds and a natural article are sufficient as it. After a magnesium chloride or a magnesium nitrate, ammonia, or a potassium hydroxide makes the synthetic compounds of a magnesium hydroxide contact in an aqueous medium under the conditions which can contact enough, they are obtained by heating under pressurization. The addition to the magnesium hydroxide or aluminum hydroxide of a silane coupling agent is 0.3 – 1 % of the weight preferably 0.1 to 3% of the weight. When fewer than the minimum of the above-mentioned range, the cohesive force of a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide will be strong, and the dispersibility to a constituent will be easy to be inferior. Even if it exceeds the upper limit of the above-mentioned range, dispersibility does not improve further and it is not economically desirable. As the surface treatment approach of the magnesium hydroxide by the silane coupling agent, or an aluminum hydroxide, a well-known approach, i.e., dry process, or wet slurry method can be used. Wet slurry method is more desirable in respect of homogeneity processing. Moreover, in order to have made the silane coupling agent hydrolyze in the water solution and to carry out surface treatment of a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide, the thing of fusibility is desirable in usual water. There are some which are not hydrolyzed if pH is not lowered to about about four with an acetic acid etc. depending on the class of silane coupling agent. When the magnesium hydroxide or the aluminum-hydroxide front face received pervasion with the acid in process of surface treatment when such a silane coupling agent was used, and a bad acid-proof thing arises or it uses for an electric wire etc., since the volume resistivity of a cladding material is lowered, it is not desirable. the silane coupling agent dissolved so that wet slurry method might distribute a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide underwater and might become 5 or less % of the weight of concentration to ion exchange water under high-speed stirring -- required \*\* -- it adds gradually and high-speed stirring is continued for about 15 – 30 minutes after dropping termination. The slurry after processing is carried out a \*\* exception, at about 120 degrees C, it dries or spray drying of the slurry after processing may be carried out as it is. When carrying out surface treatment with a higher fatty acid or its alkali-metal salt, the higher fatty acid melted with heat or a solvent or its alkali-metal salt can be sprayed into a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide, and surface treatment can be carried out with dry process using a Henschel mixer etc. The addition of the higher fatty acid to a magnesium hydroxide or an aluminum hydroxide or its alkali-metal salt is good in the amount which can cover preferably the specific surface area by the BET adsorption method 15 to 50% 10 to 80%. As a higher fatty acid and its alkali-metal salt, stearin acid, oleic acid, a palmitic acid, a lauric acid, arachidic acid and those sodium salt, potassium salt, etc. are used.

[0042] Moreover, in this invention, in order to heighten the fire-resistant effectiveness of an

inorganic flame retardant, phosphorus series flame retardants, such as a polyphosphoric acid ammonium system flame retarder and phosphoric ester, silicone compound; silica glass, etc. may be used, and as a fire-resistant assistant, water glass, a frit, etc. may be used and a silicon nitride staple fiber etc. may be further used if needed for drip prevention.

[0043] (c) The content in the constituent of a component is more than 50 weight sections still more preferably more than 25 weight sections preferably more than 5 weight sections to the total quantity 100 weight section of a (b) component and a (b) component. The constituent which has sufficient fire retardancy as they are under 5 weight sections is not obtained. Upper limits are below the 300 weight sections preferably below the 500 weight sections.

[0044] 4. in addition to a polymer component (M), as a polymer component in an ethylene-vinyl acetate system copolymer and/or the polymer constituent of ethylene-(meta) acrylic ester system copolymer this invention, an ethylene-vinyl acetate system copolymer and/or an ethylene-(meta) acrylic ester system copolymer (the following -- "(\*\*) -- it may be called component") can be used together. As an example of this copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, An ethylene-propionic-acid vinyl copolymer, an ethylene-acrylic-acid copolymer, An ethylene-methyl-acrylate copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, An ethylene-acrylic-acid isopropyl copolymer, an ethylene-acrylic-acid n-butyl copolymer, An ethylene-methacrylic-acid isobutyl copolymer, an ethylene-2-ethylhexyl acrylate copolymer, An ethylene-methyl-methacrylate copolymer, an ethylene-ethyl methacrylate copolymer, an ethylene-methacrylic-acid isobutyl copolymer, an ethylene-ethyl-acrylate-maleic-anhydride copolymer, etc. are mentioned.

[0045] (d) a component -- the total quantity 100 weight section of a (b) component and a (b) component -- receiving -- below 0 - 99 weight section -- desirable -- 1 - 90 weight section -- it is 2 - 50 weight section still more preferably. (d) When a component is blended exceeding 99 weight sections, flexibility falls.

[0046] Each polymer used for the polymer constituent of this invention has especially the following desirable combination.

\*\* the :above-mentioned (\*\*) -- the case where an olefin system polymer is polypropylene -- the above-mentioned (\*\*) -- the polymer, with which the vinyl joint content of the above (C) has [ a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer ] the polymer block which is 90 or less % of the weight at least one or more 60% of the weight or more.

\*\* the :above-mentioned (\*\*) -- the case where an olefin system polymer is polyethylene -- the above-mentioned (\*\*) -- the polymer, with which a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer has the polymer block of the above (B) at least one or more.

\*\* the :above-mentioned (\*\*) -- the case where an olefin system polymer contains polypropylene and polyethylene -- the above-mentioned (\*\*) -- the polymer, with which a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer has the polymer block of the above (B) and the above (C) one or more at least, respectively.

\*\* : -- the above-mentioned (\*\*) -- the case where an olefin system polymer is polypropylene -- the above-mentioned (\*\*) -- an ethylene-vinylacetate copolymer and/or an ethylene-(meta) acrylic ester system copolymer -- it is -- the above-mentioned (\*\*) -- the polymer with which a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer has the above (B) and the above (C) one or more at least, respectively.

[0047] A bridge may be conventionally constructed over the polymer constituent of this invention by sulfur bridge formation, peroxide bridge formation, electron ray bridge formation, ultraviolet-rays bridge formation, radiation-induced crosslinking, metal ion bridge formation,

silane bridge formation, resin bridge formation, etc. by the well-known approach if needed.

[0048] 4. As the manufacture approach of the polymer constituent of manufacture approach this invention of a polymer constituent, there is especially no limit and it can use a well-known approach. For example, the approach of carrying out melting kneading with well-known kneading machines, such as various extruders, a Banbury mixer, a kneader, and a roll, and the kneading machine which combined them, the approach of carrying out dryblend with an injection molding machine, etc. can be mentioned.

[0049] After it may mix each component of (\*\*), (\*\*) or (Ha) (\*\*), (\*\*), (Ha), and (\*\*) collectively and the polymer constituent of this invention carries out preliminary mixing of (the component of arbitration, for example, (\*\*), and Ha) beforehand, it may mix the remaining components.

[0050] The polymer constituent of this invention is conventionally processible into practically useful mold goods with a well-known approach, for example, extrusion molding, injection molding, two-color injection molding, sandwiches shaping, blow molding, compression molding, a vacuum forming, rotational casting, powder slush molding, steamy foaming, laminate molding, calender shaping, blow molding, etc. Moreover, foaming, powder, extension, adhesion, printing, paint, plating, etc. may be processed if needed.

[0051] It responds to the polymer constituent of this invention at the need. Various additives, for example, an antioxidant, A stabilizer; antimicrobe, antifungal agent; dispersant; softener; plasticizer; foaming agent; foaming assistants, such as a thermostabilizer, a weathering agent, metal deactivator, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, and copper inhibitor; Titanium oxide, coloring agent [, such as carbon black, ]; -- metal powder [, such as a ferrite, ]; -- glass fiber; -- inorganic fiber [, such as a metal fiber, ]; -- a carbon fiber -- Organic fiber, such as an aramid fiber; Inorganic whisker; glass beads, such as a bicomponent fiber and a potassium titanate whisker, Glass balun, a glass flake, asbestos, a mica, a calcium carbonate, Talc, a silica, a calcium silicate, a hydrotalcite, a kaolin, Bulking agents, such as bulking agents, such as diatomite, graphite, a pumice, EBO powder, cotton flocks, cork powder, a barium sulfate, a fluororesin, and a polymer bead, or these mixture; polyolefine waxes, cellulose powder, and rubber powder; a low-molecular-weight polymer etc. may be blended. Moreover, a gum polymer, thermoplastics, etc. may be suitably blended with extent which does not spoil achievement of the purpose of this invention.

[0052]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention does not receive a limit at all according to these examples. In addition, the section in an example and the example of a comparison and especially % are weight criteria unless it refuses.

(1) By the approach of 1-7 of a publication, the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer was manufactured below to manufacture of a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer. In addition, various kinds of measurement depended on the following approach.

[0053] \*\* It asked by the vinyl joint (1 and 2 association and 3, four association) content infrared-absorption-spectrum method (MORERO law).

\*\* The calibration curve was created and searched for by the combined styrene content infrared-absorption-spectrum method.

\*\* It asked by polystyrene conversion using weight-average-molecular-weight gel permeation chromatography (GPC) (the TOSOH CORP. make, HLC-8120).

# \*\* Alkoxy silyl radical content (mmol/g)

The quantum was carried out from the calibration curve created with the absorbed amount of the  $1,250\text{cm}^{-1}$  neighborhood which originates in Si-OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> association which exists in a modifier (a) with an infrared absorption spectrum. Moreover, when the alkoxy silyl radicals which exist in a modifier were Si-OCH<sub>3</sub>, Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, and Si-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) association, the quantum was carried out from the calibration curve created with the absorbed amount of the  $1100\text{cm}^{-1}$  neighborhood. However, the value by which the quantum was carried out was **\*\***(ed) with the polystyrene conversion number average molecular weight  $M_n$  obtained by the GPC method, and the molecular weight of an alkoxy silyl radical, and it considered as the number of mols of an alkoxy silyl radical.

# \*\* Amino-group content (mmol/g)

It asked by the quantum by the amine titrimetric method given in Analy.Chem. 564 page (1952). That is, it dissolved in the organic solvent after refining a hydrogenation denaturation polymer, and using Methyl Violet as an indicator, it asked by titrating HClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COOH until the color of a solution changed from purple to the light blue.

\*\* To the solvent, the rate carbon tetrachloride of hydrogenation of conjugated diene was computed from 270MHz and 1 H-NMR spectrum.

[0054] 1) Cyclohexane 5000g, styrene 150g, tetrahydrofuran 150g, and n-butyl lithium 0.9g were added, the 1st step polymerization was carried out at the polymerization initiation temperature of 50 degrees C, after the reaction conclusion, temperature was made into 20 degrees C, 1,3-butadiene 690g was added in the reaction container of 10l. of content volume with which the manufacture nitrogen purge of denaturation hydrogenation conjugated diene polymer (low 1) – (low 6) was carried out, and the 2nd step polymerization was carried out to it by heat insulation. The 3rd step polymerization of the styrene 150g was added and carried out after 30 minutes, after the reaction conclusion, 1,3-butadiene 10g was added and the 4th more step polymerization was performed. The weight average molecular weight which this block polymer taken out in part contained vinyl association 80%, and was measured by GPC was about 110,000. And methyl triphenoxysilane 3.93g was added in this system, and it was made to react for 30 minutes. The reaction solution was made into 70 degrees C after the reaction, bis(eta5-cyclopentadienyl) titanium (tetrahydrofurfuryl oxy-) chloride 0.4g and n-butyl lithium 0.15g were added, and it was made to react by hydrogen pressure 1.0MPa for 60 minutes. After the reaction, reaction mixture was returned to ordinary temperature and ordinary pressure, it extracted from the reaction container, and the polymer (low 1) was obtained by carrying out a churning injection underwater and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 1) were [ about 120,000 and the alkoxy silyl radical content of weight average molecular weight ] 0.0161 mmol/g 97%. The modifier class, the amount of monomers, etc. were changed and polymer (low 2) – (low 6) was obtained so that it might become the denaturation hydrogenation conjugated diene polymer which has an alkoxy silyl radical as shown in Table 1 according to a polymer (low 1). In addition, the structure A of the polymer indicated to Table 1 shows "a styrene polymer block", and C shows "a vinyl joint content is 90 or less % of the weight of a 25-% of the weight or more block [ butadiene polymer ]." Moreover, a polymer (HI -1) is a native hydrogenation conjugated diene polymer which carried out the polymerization and which was obtained according to the polymer (low 1) except not using methyl triphenoxysilane.

[0055] 2) the reaction container of 10l. of content volume with which the manufacture nitrogen purge of denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 7) – (low 9) was

carried out -- cyclohexane 5000g, butadiene 300g, tetrahydrofuran 0.25g, and n-butyl lithium 0.9g -- adding -- the polymerization initiation temperature of 70 degrees C -- the 1st step polymerization -- carrying out -- after a reaction conclusion and a part -- vinyl association of this block polymer taken out picking was 10%. Then, temperature was made into 20 degrees C, after tetrahydrofuran 75g addition, 1,3-butadiene 700g was added and the 2nd step polymerization was carried out by heat insulation. The weight average molecular weight which contained the 2nd step of vinyl association of this block polymer taken out in part 80%, and was measured by GPC was about 140,000. And methyl triphenoxysilane 2.1g was added in this system, and it was made to react for 30 minutes. The reaction solution was made into 70 degrees C after the reaction, bis(eta5-cyclopentadienyl) titanium (furfuryl oxy-) chloride 0.4g and n-butyl lithium 0.15g were added, and it was made to react by hydrogen pressure 1.0MPa for 60 minutes. The polymer (low 7) was obtained by returning to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out a churning injection underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 7) were [ about 270,000 and the alkoxy silyl radical content of weight average molecular weight ] 0.003 mmol/g 95%. a modifier class, the amount of monomers, etc. are changed so that it may become the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer which has an alkoxy silyl radical as shown in Table 2 according to a polymer (low 7) -- making -- a polymer (low 8) -- and (low 9) it obtained. In addition, a polymer (HI -2) is a native hydrogenation conjugated diene polymer which carried out the polymerization and which was obtained according to the polymer (low 7) except not using methyl triphenoxysilane.

[0056] 3) a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 10) -- and (low 11) in the reaction container of 10l. of content volume by which the manufacture nitrogen purge was carried out Cyclohexane 5000g, butadiene 150g, tetrahydrofuran 0.25g, n-butyl lithium 0.95g is added and the 1st step polymerization is carried out at the polymerization initiation temperature of 70 degrees C. And after a reaction conclusion, Vinyl association of this block polymer taken out in part made temperature which was 10% 20 degrees C, after tetrahydrofuran 25g addition, added 1,3-butadiene 690g and carried out the 2nd step polymerization by heat insulation. The 3rd step polymerization of the styrene 150g was added and carried out after 30 minutes, after the reaction conclusion, 1,3-butadiene 10g was added and the 4th more step polymerization was performed. The weight average molecular weight which this block polymer taken out in part contained vinyl association 65%, and was measured by GPC was about 120,000. And methyl triphenoxysilane 4.03g was added in this system, and it was made to react for 30 minutes. The reaction solution was made into 70 degrees C after the reaction, bis(eta5-cyclopentadienyl) titanium (tetrahydrofurfuryl oxy-) chloride 0.4g and n-butyl lithium 0.15g were added, and it was made to react by hydrogen pressure 1.0MPa for 60 minutes. The polymer (low 10) was obtained by returning reaction mixture to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out a churning injection underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 10) were [ about 130,000 and the alkoxy silyl radical content of weight average molecular weight ] 0.0148 mmol/g 95%. The modifier class, the amount of monomers, etc. were changed and the polymer (low 11) was obtained so that it might become the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer which has an alkoxy silyl radical as shown in Table 2 according to a polymer (low 10). In addition, in the structure A of the polymer indicated to Table 2, "a styrene polymer block" and B show "a vinyl joint

content is less than 25% of the weight of a butadiene polymer block", and C shows "a vinyl joint content is 90 or less % of the weight of a 25-% of the weight or more block [ butadiene polymer ]." Moreover, a polymer (HI -3) is a native hydrogenation conjugated diene polymer which carried out the polymerization and which was obtained according to the polymer (low 10) except not using methyl triphenoxysilane.

[0057] (4) 2.88g was added to the reaction container of 10l. of content volume with which the manufacture nitrogen purge of the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 12) was carried out, and the polymerization of the cyclohexane 5000g, tetrahydrofuran 150g, styrene 400g and 3-RICHIO-1-N, and N-bis(trimethylsilyl) amino propane was carried out to it at the polymerization initiation temperature of 50 degrees C. The heat insulation polymerization of the 1,3-butadiene 500g was added and carried out after the reaction conclusion, having used temperature as 20 degrees C. Styrene 100g was added after 30 minutes, and the polymerization was performed further. And the reaction solution was made into 80 degrees C or more, and hydrogen was introduced in the system. Subsequently, as bis(eta5-cyclopentadienyl) titanium (tetrahydrofurfuryl oxy-) chloride 0.32g and tetra-chlorosilicane 0.39g were added and hydrogen pressure 1.0MPa was maintained, it was made to react for 1 hour. The polymer (low 12) was obtained by returning a reaction solution to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out the churning injection of the reaction solution subsequently to underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 12) were [ about 100,000 and the amino-group content of weight average molecular weight ] 0.0095 mmol/g 98%.

[0058] (5) To the reaction container of 10l. of content volume with which the manufacture nitrogen purge of the denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 13) was carried out, it is [ aza-/ cyclohexane 5000g, tetrahydrofuran 150g, styrene 100g and 2, 2 and 5, and / 5-tetramethyl-1-(3-RICHIO propyl)-1-]. - 2.89g was added and the polymerization of the 2 and 5-JISHIRA cyclopentane was carried out at the polymerization initiation temperature of 50 degrees C. The heat insulation polymerization of the 1,3-butadiene 850g was added and carried out after the reaction conclusion, having used temperature as 20 degrees C. Styrene 50g was added after 30 minutes, and the polymerization was performed further. And the reaction solution was made into 80 degrees C or more, and hydrogen was introduced in the system. Subsequently, as bis(eta5-cyclopentadienyl) titanium (furfuryl oxy-) chloride 0.55g and tetra-chlorosilicane 0.39g were added and hydrogen pressure 1.0MPa was maintained, it was made to react for 1 hour. The polymer (low 13) was obtained by returning a reaction solution to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out the churning injection of the reaction solution subsequently to underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 13) were [ about 120,000 and the amino-group content of weight average molecular weight ] 0.0083 mmol/g 97%.

[0059] (6) n-BuLi was used for the manufacture polymerization initiator of a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 14), the amount of a polymerization initiator, a monomer class, the amount of monomers, polymerization temperature, polymerization time amount, etc. were changed so that it might become the before [ hydrogenation ] copolymer structure shown in (low 14) of Table 3, and the polymer was obtained according to the process of the above (1). And P-[2-[N and N-bis(trimethylsilyl) amino] ethyl] styrene 7.4g was added to the active spot of this polymer, and it was made to

react for 30 minutes. And the reaction solution was made into 80 degrees C or more, and hydrogen was introduced in the system. Subsequently, as dichloro tris (triphenyl phosphine) ruthenium 2.97g was added and hydrogen pressure 2.0MPa was maintained, it was made to react for 1 hour. The polymer (low 14) was obtained by returning a reaction solution to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out the churning injection of the reaction solution subsequently to underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 14) were [ about 120,000 and the amino-group content of weight average molecular weight ] 0.045 mmol/g 99%.

[0060] (7) n-BuLi was used for the manufacture polymerization initiator of a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer (low 15), the amount of a polymerization initiator, a monomer class, the amount of monomers, polymerization temperature, polymerization time amount, etc. were changed so that it might become the before [ hydrogenation ] copolymer structure shown in (low 15) of Table 3, and the polymer was obtained according to the process of the above (1). Subsequently, N-benzylidene ethylamine 1.56g was added to the active spot of this polymer, and it was made to react for 30 minutes. And the reaction solution was made into 80 degrees C or more, and hydrogen was introduced in the system. Subsequently, as Pd-BaSO<sub>4</sub> 2.60g was added and hydrogen pressure 2.0MPa was maintained, it was made to react for 1 hour. The polymer (low 15) was obtained by returning a reaction solution to ordinary temperature and ordinary pressure, extracting from a reaction container after a reaction, carrying out the churning injection of the reaction solution subsequently to underwater, and carrying out steam distillation removal of the solvent. The rates of hydrogenation of the obtained polymer (low 15) were [ about 130,000 and the amino-group content of weight average molecular weight ] 0.007 mmol/g 98%.

[0061]

[Table 1]

(ロ)成分番号	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	
(ロ)対応成分番号							ヒ-1
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-O-A
実性化合物	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(a)	-
シリル基含量(mmol/100g)	1.61	0.78	0.85	0.75	1.64	1.68	-
アミノ基含量(mmol/100g)	-	0.8	0.83	0.8	-	-	-
(C)のビニル結合含量(%)	80	78	78	78	78	65	80
ステレン含量(%)	30.1	30.2	30	30	29.9	15.1	30.1
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	12	12	12	12	12	12	12
水添率(%)	97	95	96	98	97	97	98

- (a) : メチルトリフェノキシシラン  
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン  
 (c) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 (d) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 (e) : メチルジエトキシ(1-アミロキシ)シラン

[0062]

[Table 2]

(ロ)成分番号	ロ-7	ロ-8	ロ-9	ロ-10	ロ-11
(ロ)対応成分番号			ヒ-2		ヒ-3
重合体の構造	B-C-B	B-C-B	B-C-B	B-C-A	B-C-A
変性化合物	(a)	(a)	(b)	(a)	(b)
シリル基含量(mmol/100g)	0.3	0.42	0.45	1.48	1.3
アミノ基含量(mmol/100g)	-	-	0.45	-	0.65
(B)の含量(%)	30	30	15	15	15
(B)のビニル結合含量(%)	10	13	15	11	10
(C)の含量(%)	70	70	85	69	59
(C)のビニル結合含量(%)	80	65	40	80	65
スチレン含量(%)	-	-	-	14.9	20
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	27	25	22	25	15
水添率(%)	95	96	98	95	98

(a) : メチルトリフェノキシシラン

(b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン

[0063]

[Table 3]

(ロ)成分番号	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A
変性化合物	(f)	(g)	(h)	(i)
アミノ基含量(mmol/100g)	0.95	0.83	4.5	0.7
(C)のビニル結合含量(%)	80	78	79	80
スチレン含量(%)	50	15	15	15
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	10	12	12	13
水添率(%)	98	97	99	98

(f) : 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン

(g) : 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン

(h) : P-[2-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン

(i) : N-ベンジリデンエチルアミン

[0064] (2) Various kinds of components used in various component examples and the example of a comparison are as follows.

(b) Olefin system polymer (I-1) : polypropylene [the Chisso Corp. make and trade name:K8017]  
: (I 2) Polyethylene [the Japan Polychem make and trade name:ZF33]

(b) Hydrogenation conjugated diene system polymer which has the structure shown in denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer Table 1 - 3 (low 1) - (low 15)  
In addition, MAH-SEBS is a maleic-anhydride denaturation styrene-ethylene butylene-styrene block copolymer [the Asahi Chemical Co., Ltd. make and the trade name:tough tech M-1913].  
Inorganic flame retardant (Ha-1): (Ha) Hydroxylation MAGUNESHIMU by which surface treatment was carried out with the higher fatty acid [consonance chemistry company make and trade name:Kuisma 5A]

(\*\*2): Hydroxylation MAGUNESHIMU processed by the silane coupling agent [consonance chemistry company make and trade name:Kuisma 5J]

(\*\*3): Hydroxylation MAGUNESHIMU processed by the silane coupling agent [consonance chemistry company make and trade name:Kuisma 5PH]

(\*\*4): hydroxylation MAGUNESHIMU [by which surface treatment was carried out with the higher fatty acid -- Kami-shima -- chemistry company make and trade name:N-1]



(\*\*5): hydroxylation MAGUNESHIMU [by which surface treatment was carried out with the higher fatty acid -- Kami-shima -- chemistry company make and trade name:N-4]

(d) Ethylene-vinylacetate copolymer (knee 1) : [made in [ Mitsui E. I. du Pont de Nemours Chemical ] and trade name:Eve FREX 460]

[0065] (3) Physical-properties evaluation \*\* \*\*\*\* breaking strength and \*\*\*\* elongation-after-fracture JIS According to C3005, it measured by performing a tension test in the No. 3 dumbbell under 23-degree C temperature conditions. 15 or more MPas of tensile strength and 150% or more of \*\*\*\* elongation were considered as success.

\*\* Degree of hardness (Shore D)

Based on JIS-K6253, it measured as an index of flexibility. Shore 70 or less D degree of hardness was considered as success.

\*\* After dipping an insulation resistance press sheet in 70-degree C warm water for ten days, it took out from warm water, and after wiping off the water of a press sheet front face, volume resistivity was measured, and  $1 \times 10^{13}$  or more ohm-cm was considered as success.

\*\* with a heating volume -- the sheet with a die length [ of 20cm ] and a width of face of 5mm was twisted around the 4mm cylinder 6 times or more, and what a check and a crack did not produce was considered as success after 120 degrees C and 120hr.

\*\* with a low-temperature volume -- the sheet with a die length [ of 20cm ] and a width of face of 5mm was twisted around the 4mm cylinder 6 times or more, and what a check, milkiness, and a crack did not produce was considered as success -10 degrees C and 24 hours after.

\*\* Heating deformation JIS According to C3005, it measured in the press-forming article. The percentage reduction of thickness considered 50% or less as success.

\*\* Fire retardancy JIS According to C3005, it measured in inclination tests. What disappeared automatically within 60 seconds was considered as success.

[0066] example 1 (\*\*) -- as a component -- (I -1) -- the 70 sections and (\*\*) -- as a component (low 1) the 30 sections 45mm of and (Ha) diameters of a cylinder which set the 100 sections as 200 degrees C for (Ha -1) as a component, After carrying out melting kneading by 200rpm using the twin screw extruder (IKEGAI CORP. make) of ratio-of-length-to-diameter=32, it considered as the pelletizing object and the test piece for physical-properties evaluation of 2mm thickness was produced at 200 degrees C by press forming of 2mm thickness using this pelletizing object. Physical-properties evaluation was performed by the approach of the above-mentioned publication. A result is shown in Table 4.

[0067] The test piece was produced like the example 1 using the combination formula shown in one to examples 2-25 and example of comparison 4 Table 4 - 6, and physical-properties evaluation was performed. A result is shown in following Table 4 - 6.

[0068]

[Table 4]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(イ-2)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ロ)成分種	□-1	□-2	□-3	□-4	□-5	□-6	□-1	□-1	□-1	□-1	ヒ-1
(ロ)対応成分種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
(ハ-2)成分含量	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
(ハ-3)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
(ハ-4)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
(ハ-5)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
(ニ-1)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格	17.5 合格	15.5 合格	17 合格	13.5 不合格
引張破断伸び(%)	200 合格	160 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格	320 合格	160 合格	190 合格	140 不合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	62 合格	64 合格	61 合格	63 合格	68 合格
絶縁抵抗(Q・cm)	1.50E+14 合格	1.70E+14 合格	1.30E+14 合格	2.00E+14 合格	3.40E+14 合格	2.60E+14 合格	1.70E+13 合格	7.00E+13 合格	5.70E+13 合格	1.70E+14 合格	5.00E+12 不合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格	20 合格	25 合格	25 合格	60 不合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格	45 合格	30 合格	30 合格	65 不合格

[0069]

[Table 5]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例2	比較例3	比較例4
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	—	40	40	70	—	70
(イ-2)成分含量	—	—	—	—	—	70	30	—	—	70	—
(ロ)成分種	□-7	□-8	□-9	□-10	□-11	□-10	□-7	□-7	ヒ-2	ヒ-3	MAH-SEBS
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(ハ-2)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ハ-3)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ハ-4)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ハ-5)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ニ-1)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—
引張破断強度(MPa)	15.5 合格	16.5 合格	18.5 合格	16.3 合格	15.8 合格	17.5 合格	15.5 合格	15.8 合格	12.5 不合格	10.5 不合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	350 合格	320 合格	280 合格	250 合格	280 合格	350 合格	270 合格	250 合格	200 合格	145 不合格	50 不合格
硬度(ショア D)	62 合格	61 合格	59 合格	63 合格	66 合格	60 合格	61 合格	60 合格	65 合格	66 合格	75 不合格
絶縁抵抗(Q・cm)	2.30E+14 合格	5.00E+14 合格	3.50E+14 合格	2.50E+14 合格	1.40E+14 合格	7.00E+14 合格	3.80E+14 合格	1.50E+14 合格	1.50E+12 不合格	2.00E+12 不合格	3.20E+14 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	15 合格	10 合格	20 合格	20 合格	45 合格	25 合格	25 合格	60 不合格	65 不合格	25 合格
難燃性(秒)	40 合格	45 合格	50 合格	35 合格	40 合格	45 合格	35 合格	40 合格	35 合格	40 合格	40 合格

[0070]

[Table 6]

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70		60
(イ-2)成分含量	—	—	—	—	—	70	—
(ロ)成分種	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15	ロ-12	ロ-13	ロ-13
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	40
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	—	100	—
(ハ-2)成分含量	—	—	—	—	100	—	100
(ハ-3)成分含量	—	—	—	—	—	—	—
(ハ-4)成分含量	—	—	—	—	—	—	—
(ハ-5)成分含量	—	—	—	—	—	—	—
(ニ-1)成分含量	—	—	—	—	—	—	—
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	200 合格	160 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	62 合格
絶縁抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	1.50E+14 合格	1.70E+14 合格	1.30E+14 合格	2.00E+14 合格	3.40E+14 合格	2.60E+14 合格	1.70E+13 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格

[0071] Table 4 – 6 shows that whenever [ 15 or more-MPa and \*\*\*\* breaking extension ] twists 1x10<sup>13</sup> or more 150% or more, \*\*\*\* breaking strength is success in success and fire retardancy by the test at success and heating deformation, and a volume resistivity value is the polymer constituent which was able to balance physical properties in the examples 1–25 which are the constituents of this invention. On the other hand, in the examples 1–3 of a comparison using the native hydropolymerization object which is not a denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer of this invention, it turns out that it is the polymer constituent which does not maintain the balance of physical properties, such as being inferior to \*\*\*\* breaking strength, thermal resistance, and insulation-proof. Moreover, in the example 4 of a comparison using a maleic-anhydride denaturation hydrogenation conjugated diene system polymer, it turns out that it is the polymerization body composition object which does not maintain the balance of physical properties, such as being inferior to \*\*\*\* elongation after fracture, flexibility, and low-temperature windability.

[0072]

[Effect of the Invention] As explained above, even if it is the case where it burns while excelling in fire retardancy by this invention, there is no generating of toxic gases, such as halogen gas. Environmental pollutants, such as Lynn and lead, are not contained. Moreover, tensile strength, It excels in the balance of many physical properties, such as \*\*\*\* elongation, thermal resistance, a low-temperature property, insulation-proof, and flexibility. The application of various electrical and electric equipment, house wiring, the insulated wire used for outside wiring, an insulating tube, an insulating tape, a wire covering, an insulated cable, an insulating protective cover, a cable protective cover, an electric-wire protective cover, etc. can be provided with a useful fire-resistant polymer constituent.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-155385

(P2003-155385A)

(43)公開日 平成15年5月27日(2003.5.27)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	4 J 0 0 2
C 0 8 F 8/30		C 0 8 F 8/30	4 J 1 0 0
8/42		8/42	5 G 3 1 5
212/00		212/00	
236/10		236/10	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2002-135959(P2002-135959)	(71)出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22)出願日	平成14年5月10日(2002.5.10)	(72)発明者	竹内 資和 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2001-267740(P2001-267740)	(72)発明者	豊泉 貴司 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32)優先日	平成13年9月4日(2001.9.4)	(72)発明者	豊田 暢之 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 重合体組成物および電線被覆材

(57)【要約】

【課題】難燃性に優れるとともに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物および該組成物で形成された電線被覆材を提供すること。

【解決手段】(イ)オレフィン系重合体1～99重量部と、(ロ)アルコキシシリル基及び／又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99～1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)、および(ハ)無機系難燃剤を5～500重量部含有することを特徴とする重合体組成物を用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(イ)オレフィン系重合体1～99重量部と、(ロ)アルコキシシリル基及び／又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99～1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)、および(ハ)無機系難燃剤を5～500重量部含有することを特徴とする重合体組成物。

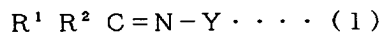
【請求項2】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、次に示す方法(a)～(d)で製造された重合体のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の重合体組成物。

(a)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体にアルコキシラン化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(b)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(c)共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(d)共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



【上記一般式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3～18のトリアルキルシリル基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基である。】

【請求項3】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体のアルコキシシリル基及びアミノ基の含有量が0.0001～5mmol/gである請求項1～2に記載の重合体組成物。

【請求項4】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体の不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上が飽和された請求項1～3に記載の重合体組成物。

【請求項5】上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、下記(A)～(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体である請求項1～4に記載の重合体組成物。

(A)芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B)ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重合体ブロック

(C)ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

(D)芳香族ビニル化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

【請求項6】上記(ハ)無機系難燃剤が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウム又はそのいずれかからなるものである請求項1～5に記載の重合体組成物。

【請求項7】請求項1～6の重合体組成物において、(ニ)エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び／又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が、上記(イ)オレフィン系重合体と上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体との合計量(但し(イ)+(ロ)+(ニ)=100重量%)のうち、99重量%以下で含有する重合体組成物。

【請求項8】電線被覆用であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の重合体組成物。

【請求項9】請求項8の重合体組成物で形成された電線被覆材。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体組成物に関する。さらに詳しくは、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合であってもハロゲンガス等の有毒ガスの発生がなく、また、リンや鉛等の環境汚染物質を含有することがなく、さらに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等の諸物性のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】オレフィン系重合体(樹脂)は、物理的性質及び化学的性質に優れるところから、押出成形、射出成形等の種々の方法で、フィルム、シート、パイプ、容器、電線、ケーブル等に成形され、家庭用品及び工業用材料として汎用されている。このようなオレフィン系樹脂は、易燃性であるため、これを難燃化するための方法が従来から種々開示されている。例えば、その最も一般的な方法として、オレフィン系樹脂にハロゲン系の難燃剤を用いる方法が知られている。しかし、これらの難燃剤は少量の配合で難燃効果を発揮するものの、燃焼時に腐食性で有毒なガスを発生するという問題がある。また、近年、ハロゲン系難燃剤を用いない難燃性プロピレン樹脂組成物が開示されている(例えば、特開平2-263851号公報)。しかし、この組成物は、難燃剤として、リン系の難燃剤を用いており、その吸湿性に基づくブリードを防止する必要がある、ブリードの防止につ

いては、オレフィン系合成ゴム及びシランカップリング剤の配合によって一定の改良が認められるものの、可撓性や柔軟性等の物性及び無公害かつ環境調和の観点からは必ずしも十分に満足し得るものではなかった。また、プロピレンホモ重合体、エチレン-プロピレン共重合ゴム、テトラブロモビスフェノールSのビス(2, 3-ジプロモプロピル)エーテル及び三酸化アンチモンを有する難燃性ポリプロピレン組成物が開示されている(特開昭61-183337号公報)。しかし、この組成物は、難燃剤としてテトラブロモビスフェノールSのビス(2, 3-ジプロモプロピル)エーテルを用いているが、この化合物はいわゆる環境ホルモンの疑いがあり、環境調和の観点から必ずしも十分に満足し得るものではなかった。また、この組成物は、エチレン-プロピレン共重合ゴムを用いていることから衝撃強度においては一定の改良が認められるものの、例えば、電線被覆材として用いられる場合、配線、組み立て時に要求される柔軟性については必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0003】さらに、最近、無公害かつ環境調和型の難燃剤として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系金属化合物の水和物を用いる方法が開示されている(例えば、特開平10-279736号公報)。しかし、このような無機系金属化合物の水和物を用いた難燃性組成物においては、難燃性を高めるためには無機系金属化合物の水和物の充填量を高める必要があり、充填量を高めると機械的特性、特に引張強度が低下し、また成形加工性が低下するという問題がある。これを改良するために、カルボン酸もしくは酸無水物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーとポリオレフィン系樹脂に金属水酸化物などのハロゲン系難燃剤を用いない難燃性組成物が開示されている(例えば、特開平7-165997号公報、同2000-340034号公報)。しかし、この組成物に用いるカルボン酸もしくは酸無水物変性スチレン系熱可塑性エラストマーは、無水マレイン酸等の変性剤を過酸化物の存在下でスチレン系熱可塑性エラストマーにグラフトさせるため、未反応変性剤の処理、スチレン系熱可塑性エラストマーの分子切断、架橋等の問題があり、目的とする物性を再現性よく得ることが難しい。また該変性スチレン系熱可塑性エラストマーは無機系難燃剤との親和性向上には効果があるが、オレフィン系重合体との分子の絡み合いが少なくオレフィン系重合体と無機系難燃剤との界面補強効果が少ないため、引張伸び、耐熱性、低温特性、柔軟性等の改良が不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑みなされたもので、難燃性に優れるとともに、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等のバランスに優れ、機器内配線や自動車用ハーネス等

の電線被覆材、絶縁テープ等の工業用材料等の用途に特に有用な難燃性のオレフィン系重合体組成物および該組成物で形成された電線被覆材を提供することを目的とする。

【0005】

【発明を解決するための手段】本発明者は上記目的を達成するため鋭意研究した結果、アルコキシシラン化合物及び/又は窒素原子を有する化合物で変性した水添ジェン系重合体(以下、併せて「変性水添共役ジェン系重合体」という)を用いることにより無機系難燃剤との親和性、オレフィン系重合体との分子の絡み合い効果を持たせ、上記諸特性を全て満足する重合体組成物が得られることを知見し本発明を完成させた。すなわち、本発明によって、下記の重合体組成物が提供される。

【0006】[1] (イ) オレフィン系重合体1~99重量部と、(ロ) アルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジェン系重合体99~1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部)、および(ハ) 無機系難燃剤を5~500重量部含有することを特徴とする重合体組成物。

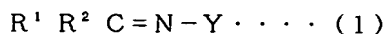
[2] 上記(ロ) 変性水添共役ジェン系重合体が、次に示す方法(a)~(d)で製造された重合体のいずれかであることを特徴とする上記[1]に記載の重合体組成物。

(a) 共役ジェン又は共役ジェンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジェン系重合体にアルコキシシラン化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(b) 共役ジェン又は共役ジェンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(c) 共役ジェンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造された重合体。

(d) 共役ジェン又は共役ジェンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジェン系重合体に下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造された重合体。



【上記一般式(1)中、 $R^1$  及び $R^2$  はそれぞれ水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100の

オルガノシロキシ基である。]

[3] 上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体のアルコキシシリル基及びアミノ基の含有量が0.0001~5mmol/gである上記[1]~[2]に記載の重合体組成物。

[4] 上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体の不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上が飽和されたものである上記[1]~[3]に記載の重合体組成物。

[5] 上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、下記(A)~(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体であるである上記[1]~[4]に記載の重合体組成物。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重合体ブロック

(C) ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下の共役ジエン重合体ブロック

(D) 芳香族ビニル化合物と共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

[6] 上記(ハ)無機系難燃剤が、水酸化マグネシウム及び水酸化アルミニウム又はそのいずれかからなるものである上記[1]~[5]に記載の重合体組成物。

[7] 上記[1]~[6]に記載の重合体組成物において、(ニ)エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体が、上記(イ)オレフィン系重合体と上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体との合計量(但し(イ)+(ロ)+(ニ)=100重量%)のうち、99重量%以下で含有する重合体組成物。

[8] 電線被覆用であることを特徴とする上記[1]~[7]のいずれかに記載の重合体組成物。

[9] 上記[8]の重合体組成物で形成された電線被覆材。

[0007]

【発明の実施の形態】以下、本発明の重合体組成物の実施の形態を具体的に説明する。本発明の重合体組成物は、(イ)オレフィン系重合体1~99重量部と、

(ロ)アルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体99~1重量部(ただし、(イ)+(ロ)=100重量部、以下、併せて「重合体成分(M)」という)、および(ハ)無機系難燃剤を5~500重量部含有することを特徴とする。以下、各構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

[0008] 1. オレフィン系重合体

本発明に用いられるオレフィン系重合体(以下「(イ)成分」という場合がある)は、1種又は2種以上のモノオレフィンを高圧法又は低圧法のいずれかによる重合から得られる結晶性のポリオレフィン樹脂(重合体)であ

り、中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1が好ましい。このポリオレフィン樹脂は単独重合体であってもよく、他のモノマーと共重合してなる共重合体であってもよい。

【0009】共重合可能な他のモノマーとしては、例えば、エチレン(主たる重合体がポリエチレンの場合は除く)、プロピレン(主たる重合体がポリプロピレンの場合は除く)、ブテン-1(主たる重合体がポリブテン-1である場合は除く)、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1等の直鎖状 $\alpha$ -オレフィン; 4-メチルペンテン-1、2-メチルプロペン-1、3-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1等の分岐状 $\alpha$ -オレフィン; 並びに、前記 $\alpha$ -オレフィンと共重合することができるモノマーを挙げることができる。これら共重合可能なモノマー成分の配合量としては、20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。これらを共重合した場合の共重合体の様式については結晶性を有する限り特に制限はなく、例えば、ランダム型、ブロック型、グラフト型、これらの混合型等のいずれであってもよい。

【0010】オレフィン系重合体として用いられる好ましい共重合体としては、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体等を挙げることができる。これらポリオレフィン系重合体は1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0011】重合体成分(M)中における(イ)成分の配合量は、1~99重量%であり、好ましくは、10~90重量%、さらに好ましくは、20~80重量%である。1重量%未満であると、本発明の組成物の機械的強度、耐熱性が低下し、99重量%を超えると、引張伸び及び柔軟性が低下する。

【0012】2. 変性水添共役ジエン系重合体  
本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体(以下「(ロ)成分」という場合がある)の一つであるアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、不活性有機溶媒中、共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合し、得られた共役ジエン系重合体にアルコキシシリル化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより容易に得ることができる。上記「アルコキシシリル基」としては炭素数1~20のアルキルオキシ、炭素数6~20のアリールオキシ、炭素数7~20のアラルキルオキシから選ばれた少なくとも1つのアルコキシルが珪素原子と結合した基で、具体的にはメトキシ、エトキシ、ブトキシ、プロポキシ、ペンチロキシ、ネオペンチロキシ、ヘキシロキシ、アミロキシ、フェノキシ、好ましくはメトキシ、エ



トキシ、アミロキシ、フェノキシなどのアルコキシと珪素原子が結合したものが挙げられる。

【0013】上記「共役ジエン」としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、ミルセン、クロロブレン等が挙げられる。この中で、1, 3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。

【0014】また、重合させる単量体としては、上記「共役ジエン」単独でもよいが、その他の化合物と共に重合させることができ、例えば、上記「共役ジエン」と「芳香族ビニル化合物」を重合させることができる。上記「芳香族ビニル化合物」としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチル\*



[式中、R<sup>3</sup>は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数1～100のオルガノシロキシ基であり、R<sup>3</sup>が複数ある場合は、各R<sup>3</sup>は同じ基でも異なる基でもよい。R<sup>4</sup>は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基であり、R<sup>4</sup>が複数ある場合は、各R<sup>4</sup>は同じ基でも異なる基でもよい。Xは少なくともO原子、Si原子のいずれか1つ以上含む極性基を有する置換基であり、Xが複数ある場合は、各Xは同じ基でも異なる基でもよく、また、各Xは独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。mは1、2又は3であり、nは0、1、2又は3の整数を示す。mとnの和は1～4である。特にmは2又は3で、nは0又は1が好ましい。]

【0017】上記一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、1-トリメチルシリル-2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、1-トリメチルシリル-2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメトリメトキシ

\*スチレン、ビニルピリジン等が挙げられる。この中で、スチレン及びtert-ブチルスチレンが好ましい。尚、この場合、上記「共役ジエン」と上記「芳香族ビニル化合物」と、更に他の化合物を加えて重合させてもよい。

【0015】重合開始剤である上記「有機アルカリ金属化合物」としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物等が挙げられ、特に有機リチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100重量%あたり0.02～15重量%の量で、好ましくは0.03～5重量%の量で用いられる。

【0016】共役ジエン系重合体にアルコキシシラン化合物を反応させるアルコキシシラン化合物としては、共役ジエン系重合体に反応させて、変性重合体とすることができる限り、その構造には限定はないが、以下の一般式(2)で表されるアルコキシシラン化合物が用いられる。

シラン、トリメチルシロキシトリフェノキシシラン、トリメチルシロキシトリメトキシシラン、トリメチルシロキシトリエトキシシラン、トリメチルシロキシトリブトキシシラン、及び1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-フェノキシジシロキサン等が挙げられる。

【0018】上記アルコキシシラン化合物による変性方法は、共役ジエン系重合体を製造するための重合反応の重合転化率が90%～100%になった時点で、上記アルコキシシラン化合物を重合系内に添加して変性反応を行うことが好ましい。重合転化率が90%に到達する以前に添加しても良いし、また、重合反応が進行中に、間欠的又は連続的にシラン化合物を添加して変性反応を行ってもよい。

【0019】上記アルコキシシラン化合物の使用量は、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対して、好ましくは、0.05～5倍モル、さらに好ましくは、0.1～1.5倍モルである。

【0020】得られる共役ジエン系重合体中のアルコキシシリル基の含量は、通常、0.0001～5mmol/g、好ましくは、0.001～1mmol/g、さらに好ましくは、0.003～0.1mmol/gである。なお、アルコキシシリル基は、通常、重合体鎖末端に存在するが、側鎖に存在してもよい。

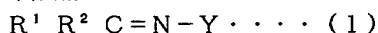
【0021】本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体の一つであるアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、アミノ基を導入する方法は特に限定はないが、例えば以下に示す(b)～(d)の方法により容易に得ることができる。

(b) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下

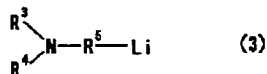
で重合し、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

(c) 共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造される。

(d) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体下記一般式(1)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

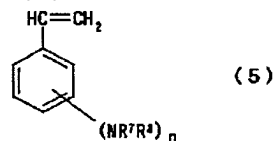


[上記一般式(1)中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に\*



【0024】[上記一般式(3)中、 $R^3$  及び  $R^4$  は両方とも炭素数3~18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基若しくは炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(3)及び(4)中の  $R^5$  は、炭素数1~20のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、上記一般式(4)中の  $R^6$  は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]

上記一般式(3)又は(4)で表される有機アルカリ金属化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、3-リチオ-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン(CAS No. 289719-98-8)、2-リチオ-1-※



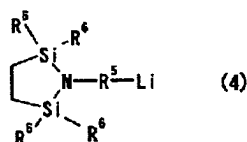
【0026】[上記一般式(5)及び(6)中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、両方とも炭素数3~18のトリアルキルシリル基であるか、又はどちらか一方が上記トリアルキルシリル基であり、他方が炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基若しくは炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、上記一般式(6)中、 $R^9$  は、炭素数1~20のアルキレン基又はアルキリデン基である。更に、

\* 水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。また、Yは水素原子、炭素数3~18のトリアルキルシリル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基である。]

【0022】(b)の方法で使用するアミノ基を有する有機アルカリ金属化合物としては、下記一般式(3)又は(4)が挙げられる。

【0023】

【化1】

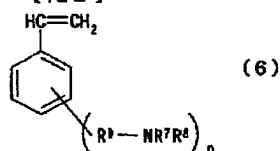


※ [N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノエタン、3-リチオ-2,2-ジメチル-1-[N,N-ビス(トリメチルシリル)]アミノプロパン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオ-2,2-ジメチルプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、2,2,5,5-テトラメチル-1-(2-リチオエチル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタン、3-リチオ-1-[N-(tert-ブチル-ジメチルシリル)-N-トリメチルシリル]アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-メチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパン、3-リチオ-1-(N-エチル-N-トリメチルシリル)アミノプロパンなどが挙げられる。

(c)の方法で使用するアミノ基を有する不飽和単量体としては、下記一般式(5)又は(6)である。

【0025】

【化2】



上記一般式(5)及び(6)中のnは1~3である。]

【0027】上記一般式(5)又は(6)で表される不飽和単量体としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、p-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]スチレン、p-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]メチル]スチレン、p-[2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エ

チル} スチレン、*m*-[N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノ] スチレン、*p*-(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノ) スチレン、*p*-(N-メチル-N-トリメチルシリルアミノメチル) スチレンなどが挙げられる。一般式(5)又は(6)で表される不飽和単量体の使用量は、有機アルカリ金属由来の活性点のモル数に対して0.01~100倍モル、好ましくは0.01~10倍モル、特に好ましくは1.0~3.0倍モルの割合で添加する。また、反応時間は、1秒~2時間の範囲で行うのが好ましい。更に、不飽和単量体は、重合の開始時、重合途中、重合終了前、重合終了後等の任意の時に添加することができる。

【0028】(d)の方法で使用する上記一般式(1)の化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、N-ベンジリデンメチルアミン、N-ベンジリデンエチルアミン、N-ベンジリデンブチルアミン、N-ベンジリデンアニリンなどが挙げられる。上記一般式(1)で表される化合物を上記共役ジエン系重合体と反応させて変性する場合の使用量は特に限定がないが、通常、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対し0.2~3倍モル、好ましくは0.3~1.5倍モル、更に好ましくは0.4~1.3倍モルの割合で添加する。

【0029】得られる共役ジエン系重合体中のアミノ基の含量は、通常、0.0001~5mmol/g、好ましくは、0.001~1mmol/g、さらに好ましく\*



[式中、 $R^0$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は炭素数1~100のオルガノシロキシ基であり、 $R^0$ が複数ある場合は、各 $R^0$ は同じ基でも異なる基でもよい。 $R^{10}$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり、 $R^{10}$ が複数ある場合は、各 $R^{10}$ は同じ基でも異なる基でもよい。XはN原子を含む極性基を有する置換基であり、Xが複数ある場合は、各Xは同じ基でも異なる基でもよく、また、各Xは独立の置換基でも環状構造を形成していてもよい。mは1、2又は3であり、nは1、2又は3の整数を示す。mとnの和は1~4である。特にmは2又は3で、nは1が好ましい。]

【0031】上記一般式(7)で表されるアルコキシシラン化合物としては、先に出願した特願2002-083931明細書に記載の化合物が挙げられる。その中で、好ましい具体例としては、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルトリメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルトリエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルジメチルエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルジメチルメトキシシラン、

\*は、0.003~0.1mmol/gである。なお、アミノ基の位置は特に限定はなく、重合体鎖末端に存在してもよく、側鎖に存在してもよい。アミノ基は第1級アミノ基及び/又は第2級アミノ基が好ましい。

【0030】本発明に用いられる変性水添共役ジエン系重合体の一つであるアルコキシル基とアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体の製法は特に限定はないが、例えば以下に示す(e)~(g)の方法により容易に得ることができる。

(e) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を、アミノ基を有する有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に上記一般式(2)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

(f) 共役ジエンとアミノ基を有する不飽和単量体又はこれらと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体に上記一般式(2)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該変性重合体を水素添加することにより製造される。

(g) 共役ジエン又は共役ジエンと芳香族ビニル化合物を有機アルカリ金属化合物の存在下で重合し、得られた共役ジエン系重合体の下記一般式(7)で表される化合物を反応させた変性重合体とし、その後、該重合体を水素添加することにより製造される。

N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルメチルジエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルトリエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルエトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルジメチルメトキシシラン、N, N-ビス(トリメチルシリル) アミノエチルメチルジメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルトリメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルトリエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルジメチルエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルジメチルメトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルメチルジエトキシシラン、N-メチル-N-トリメチルシリルアミノプロビルメチルジメトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロビルトリメトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロビルトリエトキシシラン、N, N-ジメチルアミノプロビルジメチルエトキ

シシラン、N、N-ジメチルアミノプロピルジメチルメ  
トキシシラン、N、N-ジメチルアミノプロピルメチル  
ジエトキシシラン、N、N-ジメチルアミノプロピルメ  
チルジメトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリ  
デン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンア  
ミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリエト  
キシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-  
3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-  
(1-メチルプロピリデン)-3-(トリエトキシシ  
リル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメ  
チルアミノベンジリデン)-3-(トリエトキシシリ  
ル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブ  
チリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパ  
ンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-(トリ  
メトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-エチリデ  
ン-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミ  
ン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-(トリメト  
キシシリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-  
ジメチルアミノベンジリデン)-3-(トリメトキシ  
シリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチ  
ルブチリデン)-3-(メチルジメトキシシリル)-1-  
プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-  
(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンアミン、  
N-エチリデン-3-(メチルジメトキシシリル)-1-  
プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-  
3-(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンアミ  
ン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-  
3-(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンアミ  
ン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチ  
ルジエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-  
メチルエチリデン)-3-(メチルジエトキシシリ  
ル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(メ  
チルジエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-  
(1-メチルプロピリデン)-3-(メチルジエトキシ  
シリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジメ  
チルアミノベンジリデン)-3-(メチルジエトキシ  
シリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチ  
ルブチリデン)-3-(ジメチルメトキシシリル)-1-  
プロパンアミン、N-(1-メチルエチリデン)-3-  
(ジメチルメトキシシリル)-1-プロパンアミン、  
N-エチリデン-3-(ジメチルメトキシシリル)-1-  
プロパンアミン、N-(1-メチルプロピリデン)-3-  
(ジメチルメトキシシリル)-1-プロパンアミ  
ン、N-(4-N,N-ジメチルアミノベンジリデン)-  
3-(ジメチルメトキシシリル)-1-プロパンアミ  
ン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(ジメ  
チルエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1-  
メチルエチリデン)-3-(ジメチルエトキシシリ  
ル)-1-プロパンアミン、N-エチリデン-3-(ジ  
メチルエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-

(1-メチルプロピリデン)-3-(ジメチルエトキシ  
シリル)-1-プロパンアミン、N-(4-N,N-ジ  
メチルアミノベンジリデン)-3-(ジメチルエトキシ  
シリル)-1-プロパンアミンなどが挙げられる。

【0032】得られる共役ジエン系重合体中のアルコキ  
キシリル基とアミノ基との含量は、通常、0.0001  
~5mmol/g、好ましくは、0.001~1mmol  
/g、さらに好ましくは、0.003~0.1mmol  
/gである。なお、これらの基は、通常、重合体鎖末  
端に存在するが、側鎖に存在してもよい。

【0033】アルコキシシラン化合物及び/またはアミ  
ノ基を有する化合物と反応させる共役ジエン系重合体  
は、共役ジエンを重合したものであればよいが、得られ  
る組成物の物性及び成形加工性の点から、以下の(A)  
~(D)の重合体ブロックの中から選ばれた2以上の重  
合体ブロックを含むブロック共重合体が好ましい。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香  
族ビニル化合物重合体ブロック

(B) ビニル結合含量が25重量%未満の共役ジエン重  
合体ブロック

(C) ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下  
の共役ジエン重合体ブロック

(D) 芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重  
合体ブロック

【0034】また、上記「共役ジエン系重合体」におけ  
る上記「共役ジエン」及び上記「ビニル芳香族化合物」  
の組成比については特に限定はないが、通常、共役ジ  
エン5~100重量%と芳香族ビニル化合物95~0重量  
%、好ましくは5~95重量%と95~5重量%、更に  
好ましくは共役ジエン30~92重量%と芳香族ビニル  
化合物70~8重量%の範囲とすることができる。

【0035】上記(D)のランダム共重合体ブロックに  
おいては、芳香族ビニル化合物含量が連続的に一分子中  
で変化するいわゆるテーパータイプも含まれて良い。ま  
た、上記「(A)~(D)の重合体ブロックの中から選  
ばれた2以上の重合体ブロックを含むブロック共重合  
体」の例としては、(A)-(B)、(A)-(C)、  
(A)-(D)、(C)-(D)、(B)-(C)、  
[(A)-(B)]<sub>x</sub>-Y、[(A)-(C)]<sub>x</sub>-  
Y、[(A)-(D)]<sub>x</sub>-Y、[(C)-(D)]<sub>x</sub>-  
Y、[(B)-(C)]<sub>x</sub>-Y、(A)-(B)-  
(C)、(A)-(B)-(D)、(A)-(B)-  
(A)、(A)-(C)-(A)、(A)-(D)-  
(A)、(A)-(D)-(C)、(A)-(C)-  
(B)、(B)-(C)-(B)、[(A)-(B)-  
(C)]<sub>x</sub>-Y、[(A)-(B)-(A)]<sub>x</sub>-Y、  
[(A)-(C)-(A)]<sub>x</sub>-Y、[(A)-(D)-  
(A)]<sub>x</sub>-Y、[(A)-(D)-(C)]<sub>x</sub>-  
Y、(A)-(B)-(A)-(B)、(B)-(A)-  
(B)-(A)、(A)-(C)-(A)-(C)、

(C) - (A) - (C) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B)] x-Y、(A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(A) - (B) - (A) - (B) - (A)] x-Y、[(B) - (A)] x-Y、[(C) - (A)] x-Y、[(D) - (A)] x-Y、(B) - (A) - (B) - (C)、(B) - (A) - (B) - (A)、(B) - (A) - (C) - (A)、(C) - (A) - (D) - (A)、(C) - (A) - (D) - (C)、[(C) - (A) - (B) - (C)] x-Y、[(D) - (A) - (B) - (A)] x-Y、[(D) - (A) - (C) - (A)] x-Y、[(D) - (A) - (D) - (A)] x-Y、[(D) - (A) - (D) - (C)] x-Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B)、(D) - (B) - (A) - (B) - (A)、(D) - (A) - (C) - (A) - (C)、(D) - (C) - (A) - (C) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B)] x-Y、(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)、[(D) - (A) - (B) - (A) - (B) - (A)] x-Y等が挙げられる(但し、xは2~8の整数であり、Yはカップリング剤の残基である)。ペレット形状にする場合は、水添変性重合体の外側のブロック成分として少なくとも1つ以上の(A)及び/又は(B)重合体ブロックを含むことが好ましい。

【0036】上記カップリング剤としては、例えば、ハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物等が挙げられ、具体的には、例えばメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブromoエタン、エポキシ化大豆油、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0037】本発明のアルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体は、上記のようにして得られたアルコキシシリル基および/またはアミノ基を有する変性重合体に部分的あるいは選択的に水添を行う。この水添の方法、反応条件については特に限定はなく、通常は、20~150℃、0.1~10MPaの水素加圧下、水添触媒の存在下に水添する事によって行われる。この場合、水添率は、水添触媒の量、水添反応時の水素圧力、又は反応時間等を変えることにより任意に選定することができる。水添率は、不飽和部である共役ジエンに基づく脂肪族二重結合の50%以上、好ましくは80%以上、特に好ましくは95%以上である。なお、脂肪族二重結合として主鎖、側鎖のいずれかに存在するがランダムに水添されていてもよく、側鎖が優先されて水添されていてもよく、主鎖が優先されて水

添されていても良い。上記水添触媒として通常は、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む化合物を用いることができる。上記水添触媒として具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Re等のメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Co等の金属元素の有機塩又はアセチルアセトン塩と有機アルミニウム等の還元剤とを組み合わせた均一系チーグラー型触媒、Ru、Rh等の有機金属化合物又は錯体、及び水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブ等が挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。具体的な例として、例えば、特開平1-275605号公報、特開平5-271326号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-222115号公報、特開平11-292924号公報、特開2000-37632号公報、特開昭59-133203号公報、特開昭63-5401号公報、特開昭62-218403号公報、特開平7-90017号公報、特公昭43-19960号公報、特公昭47-40473号公報に記載の水添触媒が挙げられる。尚、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、又は2種以上を併用することもできる。本発明では、水添後、必要に応じて触媒の残渣を除去し、又はフェノール系又はアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添変性重合体溶液から水添変性重合体を単離する。水添変性重合体の単離は、例えば、水添変性重合体溶液にアセトン又はアルコール等を加えて沈殿させる方法、水添変性重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法等により行うことができる。本発明のアルコキシシリル基及び/又はアミノ基を有する変性水添共役ジエン系重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で3万~200万、好ましくは4万~100万、更に好ましくは5万~50万である。

【0038】重合体成分(M)中における(ロ)成分の配合量は、1~99重量%であり、好ましくは、10~90重量%、さらに好ましくは、20~80重量%である。1重量%未満であると、本発明の組成物の引張伸び及び柔軟性が低下し、99重量%を超えると、機械的強度、耐熱性が低下する。

【0039】3. 無機系難燃剤

本発明に用いられる無機系難燃剤(以下「(ハ)成分」

という場合がある)として、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等を挙げることができる。中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

【0040】本発明においては、無機系難燃剤の表面を、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸等の脂肪酸又はその金属塩；パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックス、又はそれらの変性物；有機ボラン、有機チタネート等の有機金属化合物；シランカップリング剤等で表面処理をしたものであってもよい。中でも、シランカップリング剤で表面処理をしたものは、引張強度の改良効果が著しいので好ましい。

【0041】無機系難燃剤として水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを用いる場合は、結晶がよく成長し、かつ凝集の少ないものが好ましい。BET比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $3\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、かつ平均2次粒子径が $0.2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムである。水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムは上記特性を充足するものであれば、合成品、天然品のいずれでもよい。水酸化マグネシウムの合成品は塩化マグネシウム又は硝酸マグネシウムとアンモニア又は水酸化カリウムとが十分接触できる条件下で水性媒体中で接触せしめた後、加圧下で加熱することにより得られる。シランカップリング剤の水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムに対する添加量は、 $0.1\sim 3$ 重量%、好ましくは $0.3\sim 1$ 重量%である。上記範囲の下限より少ないときには、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの凝集力が強く、組成物への分散性が劣ることとなり易い。上記範囲の上限を超えても分散性がさらに向上することはなく、経済的に好ましくない。シランカップリング剤による水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの表面処理方法としては、公知の方法、すなわち乾式法または湿式スラリー法を用いることができる。均一処理という点で湿式スラリー法がより好ましい。また、シランカップリング剤をその水溶液中で加水分解させたもので水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムの表面処理をするため、通常の水に可溶性のものが好ましい。シランカップリング剤の種類によっては、酢酸等でpHを約4程度まで下げなければ加水分解しないものもある。このようなシランカップリング剤を用いた場合には、表面処理の過程で酸により水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム表面が侵食を受け、耐酸性の悪いものが生じたり、電線等に用いた場合、被覆材の体積固有抵抗を下げるので好ましくない。湿式スラリー法は水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムを水中に分散させ、高速攪拌下に、イオ

ン交換水に5重量%以下の濃度になるように溶解させたシランカップリング剤を必要量徐徐に添加し、滴下終了後、約15～30分間高速攪拌を続ける。処理後のスラリーを濾別し、約120℃で乾燥する、または処理後のスラリーをそのまま噴霧乾燥してもよい。高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩で表面処理する場合には、水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウム中に、熱または溶剤で溶かした高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩を噴霧し、ヘンシェルミキサー等を用いて乾式法で表面処理することができる。水酸化マグネシウム又は水酸化アルミニウムに対する高級脂肪酸又はそのアルカリ金属塩の添加量は、BET法による比表面積の10～80%、好ましくは15～50%被覆できる量でよい。高級脂肪酸およびそのアルカリ金属塩としては、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、アラキジン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩などが用いられる。

【0042】また、本発明においては、無機系難燃剤の難燃効果を高めるために、必要に応じて、ポリリン酸アンモニウム系難燃剤、リン酸エステル等のリン系難燃剤、シリコーン化合物；石英硝子等を用いてもよく、また難燃助剤として、水ガラス、フリット等を用いてもよく、さらに、ドリップ防止のため窒化珪素短繊維等を用いてもよい。

【0043】(ハ)成分の組成物中の含有量は、(イ)成分と(ロ)成分との合計量100重量部に対し、5重量部以上、好ましくは、25重量部以上、さらに好ましくは、50重量部以上である。5重量部未満であると、十分な難燃性を有する組成物が得られない。上限は500重量部以下、好ましくは、300重量部以下である。

【0044】4. エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体

本発明の重合体組成物中の重合体成分として、重合体成分(M)に加え、エチレン-酢酸ビニル系共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(以下「(ニ)成分」という場合がある)を併用することができる。かかる共重合体の具体例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピオン酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-無水マレイン酸共重合体などが挙げられる。

【0045】(ニ)成分は(イ)成分と(ロ)成分との

合計量100重量部に対して、0～99重量部以下、好ましくは1～90重量部、さらに好ましくは2～50重量部である。(二)成分が99重量部を越えて配合された場合、柔軟性が低下する。

【0046】本発明の重合体組成物に用いる各重合体は以下の組み合わせが特に好ましい。

①：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンの場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、上記(C)のビニル結合含量が60重量%以上90重量%以下である重合体ブロックを少なくとも1以上有する重合体。

②：上記(イ)オレフィン系重合体がポリエチレンの場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が、上記(B)の重合体ブロックを少なくとも1以上有する重合体。

③：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンとポリエチレンを含む場合、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が上記(B)と上記(C)の重合体ブロックを少なくともそれぞれ1以上有する重合体。

④：上記(イ)オレフィン系重合体がポリプロピレンの場合、上記(二)がエチレン-酢酸ビニル共重合体及び/又はエチレン-(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であり、上記(ロ)変性水添共役ジエン系重合体が上記(B)と上記(C)を少なくともそれぞれ1以上有する重合体。

【0047】本発明の重合体組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、硫黄架橋、過酸化物架橋、電子線架橋、紫外線架橋、放射線架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋等によって架橋されたものであってもよい。

#### 【0048】4. 重合体組成物の製造方法

本発明の重合体組成物の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、各種押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等の公知の混練機、及びそれらを組み合わせた混練機により熔融混練する方法、また射出成形機でドライブレンドする方法等を挙げることができる。

【0049】本発明の重合体組成物は、(イ)、

(ロ)、(ハ)又は、(イ)、(ロ)、(ハ)、(二)の各成分を一括して混合してもよく、任意の成分、たとえば(ロ)と(ハ)をあらかじめ予備混合したのち、残りの成分を混合してもよい。

【0050】本発明の重合体組成物は、従来公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、蒸気発泡成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形等によって、実用上有用な成形品に加工することができる。また、必要に応じて、発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキ等の加工を施してもよい。

【0051】本発明の重合体組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤等の安定剤；防菌・防かび剤；分散剤；軟化剤；可塑剤；発泡剤；発泡助剤；酸化チタン、カーボンブラック等の着色剤；フェライト等の金属粉末；ガラス繊維；金属繊維等の無機繊維；炭素繊維、アラミド繊維等の有機繊維；複合繊維、チタン酸カリウムウィスカー等の無機ウィスカー；ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンブロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズ等の充填剤又はこれらの混合物；ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉等の充填剤；低分子量ポリマー等を配合してもよい。また、本発明の目的の達成を損なわない程度にゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合してもよい。

#### 【0052】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例中の部及び%は、特に断らない限り重量基準である。

(1)変性水添共役ジエン系重合体の製造  
以下に記載の(1)～(7)の方法により、変性水添共役ジエン系重合体を製造した。尚各種の測定は下記の方法に拠った。

【0053】①ビニル結合(1, 2結合及び3, 4結合)含量

30 赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

②結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

③重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)

(東ソー社製、HLC-8120)を用いてポリスチレン換算で求めた。

④アルコキシシリル基含量(mmol/g)

赤外吸収スペクトルにより、変性剤(a)に存在するSi-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>結合に起因する1,250cm<sup>-1</sup>付近の吸収量により作成した検量線から定量した。また、変性剤に存在するアルコキシシリル基がSi-OCH<sub>3</sub>、Si-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、Si-OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)結合の場合は、1100cm<sup>-1</sup>付近の吸収量により作成した検量線から定量した。但し、定量された値をGPC法で得られたポリスチレン換算数平均分子量Mnと、アルコキシシリル基の分子量で除して、アルコキシシリル基のモル数とした。

⑤アミノ基含量(mmol/g)

Anal. Chem. 564頁(1952)記載のアミン滴定法による定量により求めた。即ち、水添変性重

合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてメチルバイオレットを用い、溶液の色が紫から水色に変化するまで $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$ を滴定することにより求めた。

#### ⑥共役ジエンの水添率

四塩化炭素を溶媒に、270MHz、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルから算出した。

#### 【0054】1)変性水添共役ジエン重合体(ロー1)～(ロー6)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、スチレン150g、テトラヒドロフラン150g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度50℃にて1段目重合し、反応完結後、温度を20℃として1,3-ブタジエン690gを添加して断熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1,3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を80%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約11万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン3.93gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって重合体(ロー1)を得た。得られた重合体(ロー1)の水添率は97%、重量平均分子量は約12万、アルコキシシリル基含量は0.0161mmol/gであった。重合体(ロー1)に準じて、表1に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン重合体になるように変性剤種類、単量体量などを变化させて重合体(ロー2)～(ロー6)を得た。尚、表1に記載する重合体の構造Aは「スチレン重合体ブロック」、Cは「ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下のブタジエン重合体ブロック」を示す。また、重合体(ロー1)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー1)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

#### 【0055】2)変性水添共役ジエン系重合体(ロー7)～(ロー9)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、ブタジエン300g、テトラヒドロフラン0.25g、及びn-ブチルリチウム0.9gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し、反応完結後、一部取り出したこのブロック重合体のビニル結合は10%であった。その後、温度を20℃としてテトラヒドロフラン75g添加後、1,3-ブタジエン70gを添加して断熱にて2段目重合した。一部取り出し

たこのブロック重合体の2段目のビニル結合は80%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約14万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン2.1gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー7)を得た。得られた重合体(ロー7)の水添率は95%、重量平均分子量は約27万、アルコキシシリル基含量は0.003mmol/gであった。重合体(ロー7)に準じて、表2に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体になるように変性剤種類、単量体量などを变化させて重合体(ロー8)および(ロー9)を得た。尚、重合体(ロー2)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー7)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

#### 【0056】3)変性水添共役ジエン系重合体(ロー10)および(ロー11)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、ブタジエン150g、テトラヒドロフラン0.25g、及びn-ブチルリチウム0.95gを加え、重合開始温度70℃にて1段目重合し反応完結後、一部取り出したこのブロック重合体のビニル結合は10%であった温度を20℃としてテトラヒドロフラン25g添加後、1,3-ブタジエン690gを添加して断熱にて2段目重合した。30分後、スチレン150gを添加し3段目重合し、反応完結後、1,3-ブタジエン10gを添加してさらに4段目重合を行った。一部取り出したこのブロック重合体はビニル結合を65%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約12万であった。そして、この系内にメチルトリフェノキシシラン4.03gを加え、30分反応させた。反応後、反応溶液を70℃にし、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.4g及びn-ブチルリチウム0.15gを加え、水素圧1.0MPaで60分反応させた。反応後、反応液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー10)を得た。得られた重合体(ロー10)の水添率は95%、重量平均分子量は約13万、アルコキシシリル基含量は0.0148mmol/gであった。重合体(ロー10)に準じて、表2に示すようなアルコキシシリル基を有する変性水添共役ジエン系重合体になるように変性剤種類、単量体量などを变化させて重合体(ロー11)を得た。尚、表2に記載する重合体の構造Aは「スチレン重合体ブロック」、Bは「ビニル結合含量が25重量%未満のブタジエン重合体ブロッ



ク)、Cは「ビニル結合含量が25重量%以上90重量%以下のブタジエン重合体ブロック」を示す。また、重合体(ヒ-3)は、メチルトリフェノキシシランを使用しない以外は重合体(ロー10)に準じて重合して得た未変性水添共役ジエン重合体である。

【0057】(4)変性水添共役ジエン系重合体(ロー12)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン150g、スチレン400g、及び3-リチオ-1-N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパンを2.88gを加え、重合開始温度50℃にて重合した。反応完結後、温度を20℃として1,3-ブタジエン500gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン100gを添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウム(テトラヒドロフルフリルオキシ)クロライド0.32g、テトラクロロシラン0.39gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー12)を得た。得られた重合体(ロー12)の水添率は98%、重量平均分子量は約10万、アミノ基含量は0.0095mmol/gであった。

【0058】(5)変性水添共役ジエン系重合体(ロー13)の製造

窒素置換された内容積10リットルの反応容器に、シクロヘキサン5000g、テトラヒドロフラン150g、スチレン100g、及び2,2,5,5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2,5-ジシラシクロペンタンを2.89gを加え、重合開始温度50℃にて重合した。反応完結後、温度を20℃として1,3-ブタジエン850gを添加して断熱重合した。30分後、スチレン50gを添加し、さらに重合を行った。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、ビス( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)チタニウム(フルフリルオキシ)クロライド0.55g及びテトラクロロシラン0.39gを加え、水素圧1.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出

し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー13)を得た。得られた重合体(ロー13)の水添率は97%、重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は0.0083mmol/gであった。

【0059】(6)変性水添共役ジエン系重合体(ロー14)の製造

重合開始剤にn-BuLiを用いて、表3の(ロー14)に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記(1)の製法に準じ重合体を得た。そして、該重合体の活性点にP-{2-[N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル}スチレン7.4gを加え、30分反応させた。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、シクロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.97gを加え、水素圧2.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー14)を得た。得られた重合体(ロー14)の水添率は99%、重量平均分子量は約12万、アミノ基含量は0.045mmol/gであった。

【0060】(7)変性水添共役ジエン系重合体(ロー15)の製造

重合開始剤にn-BuLiを用いて、表3の(ロー15)に示す水添前共重合体構造になるように重合開始剤の量、単量体種類、単量体量、重合温度、重合時間等を変化させて、上記(1)の製法に準じ重合体を得た。次いで、該重合体の活性点にN-ベンジリデンエチルアミン1.56gを加え、30分反応させた。そして、反応溶液を80℃以上にして系内に水素を導入した。次いで、Pd-BaSO<sub>4</sub>2.60gを加え、水素圧2.0MPaを保つようにして1時間反応させた。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(ロー15)を得た。得られた重合体(ロー15)の水添率は98%、重量平均分子量は約13万、アミノ基含量は0.007mmol/gであった。

【0061】

【表1】

(ロ)成分番号	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	ロ-7
(ロ)対応成分番号	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	ロ-7
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A
変性化合物	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(a)	—
シリル基含量(mmol/100g)	1.61	0.78	0.85	0.75	1.64	1.68	—
アミノ基含量(mmol/100g)	—	0.8	0.83	0.8	—	—	—
(C)のビニル結合含量(%)	80	78	78	78	78	65	80
スチレン含量(%)	30.1	30.2	30	30	29.9	16.1	30.1
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	12	12	12	12	12	12	12
水添率(%)	97	95	96	98	97	97	98

- (a) : メチルトリフェノキシシラン  
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン  
 (c) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 (d) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン  
 (e) : メチルジエトキシ(ターアミロキシ)シラン

【0062】

\* \* 【表2】

(ロ)成分番号	ロ-7	ロ-8	ロ-9	ロ-10	ロ-11	ロ-12
(ロ)対応成分番号	ロ-7	ロ-8	ロ-9	ロ-10	ロ-11	ロ-12
重合体の構造	B-C-B	B-C-B	B-C-B	B-C-B	B-C-A	B-C-A
変性化合物	(a)	(a)	(b)	—	(a)	(b)
シリル基含量(mmol/100g)	0.3	0.42	0.45	—	1.48	1.3
アミノ基含量(mmol/100g)	—	—	0.45	—	—	0.65
(B)の含量(%)	30	30	15	30	15	20
(B)のビニル結合含量(%)	10	13	15	11	10	20
(C)の含量(%)	70	70	85	70	69	69
(C)のビニル結合含量(%)	80	65	40	80	65	65
スチレン含量(%)	—	—	—	—	14.9	20
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	27	25	22	25	13	15
水添率(%)	95	96	98	98	95	98

- (a) : メチルトリフェノキシシラン  
 (b) : N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロピルトリエトキシシラン

【0063】

※ ※ 【表3】

(ロ)成分番号	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	A-C-A	A-C-A
変性化合物	(f)	(g)	(h)	(i)
アミノ基含量(mmol/100g)	0.95	0.83	4.5	0.7
(C)のビニル結合含量(%)	80	78	79	80
スチレン含量(%)	50	15	15	15
重量平均分子量( $\times 10^4$ )	10	12	12	13
水添率(%)	98	97	99	98

- (f) : 3-リチオ-1-N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノプロパン  
 (g) : 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-(3-リチオプロピル)-1-アザ-2, 5-ジシラシクロペンタン  
 (h) : P-[2-[N, N-ビス(トリメチルシリル)アミノ]エチル]スチレン  
 (i) : N-ベンジリデンエチルアミン

【0064】(2) 各種成分  
 実施例及び比較例において用いた各種の成分は、以下の通りである。

- (イ) オレフィン系重合体  
 (イー-1) : ポリプロピレン [チッソ社製、商品名: K8017]  
 (イー-2) : ポリエチレン [日本ポリケム社製、商品名: ZF33]  
 (ロ) 変性水添共役ジエン系重合体

表1~表3に示す構造を有する水添共役ジエン系重合体(ロ-1)~(ロ-15)  
 尚、MAH-SEBSは無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体 [旭化成社製、商品名: タフテックM-1913]

(ハ) 無機系難燃剤

(ハー-1) : 高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネシウム [協和化学社製、商品名: キスマ5A]

50 (ハー-2) : シランカップリング剤で処理された水酸化

マグネシウム〔協和化学社製、商品名：キスマ5 J〕  
 (ハ-3)：シランカップリング剤で処理された水酸化  
 マグネシウム〔協和化学社製、商品名：キスマ5 PH〕  
 (ハ-4)：高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネ  
 シウム〔神島化学社製、商品名：N-1〕  
 (ハ-5)：高級脂肪酸で表面処理された水酸化マグネ  
 シウム〔神島化学社製、商品名：N-4〕  
 (ニ) エチレン-酢酸ビニル共重合体  
 (ニ-1)：〔三井デュボンケミカル社製、商品名：エ  
 バフレックス460〕

# 【0065】(3) 物性評価

## ①引張破断強度及び引張破断伸び

JIS C3005に従って、23℃の温度条件下で3  
 号ダンベルにて引張試験を行い測定した。引張強さ15  
 MPa以上、引張伸び150%以上を合格とした。

## ②硬度(ショア D)

柔軟性の指標としてJIS-K6253に準拠して測定  
 した。ショア D硬度70以下を合格とした。

## ③絶縁抵抗

プレスシートを70℃の温水に10日間浸漬した後に、  
 温水から取り出し、プレスシート表面の水を拭き取った  
 のち体積固有抵抗を測定し、 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上  
 を合格とした。

## ④加熱巻付

4mmの円筒に長さ20cm、幅5mmのシートを6回  
 以上巻き付け、120℃、120hr後、ひび、割れが  
 生じなかったものを合格とした。

\*

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(イ-2)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(ロ)成分種	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-6	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1
(ロ)対応成分種	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ロ-1
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	100
(ハ-2)成分含量	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
(ハ-3)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—
(ハ-4)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
(ハ-5)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
(ニ-1)成分含量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格	17.5 合格	15.5 合格	17 合格	13.5 不合格
引張破断伸び(%)	200 合格	180 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格	320 合格	160 合格	190 合格	140 不合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	82 合格	64 合格	81 合格	63 合格	68 合格
絶縁抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$1.50 \times 10^{14}$ 合格	$1.70 \times 10^{14}$ 合格	$1.30 \times 10^{14}$ 合格	$2.00 \times 10^{14}$ 合格	$3.40 \times 10^{14}$ 合格	$2.60 \times 10^{14}$ 合格	$1.70 \times 10^{13}$ 合格	$7.00 \times 10^{13}$ 合格	$5.70 \times 10^{13}$ 合格	$1.70 \times 10^{14}$ 合格	$5.00 \times 10^{12}$ 不合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格	20 合格	25 合格	25 合格	60 不合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格	45 合格	30 合格	30 合格	65 不合格

【0069】

【表5】

## \* ⑤低温巻付

4mmの円筒に長さ20cm、幅5mmのシートを6回  
 以上巻き付け、-10℃、24時間後、ひび、白化、割  
 れが生じなかったものを合格とした。

## ⑥加熱変形

JIS C3005に従って、プレス成形品にて測定し  
 た。厚さの減少率が50%以下を合格とした。

## ⑦難燃性

JIS C3005に従って、傾斜試験にて測定した。

10 60秒以内に自然に消えたものを合格とした。

## 【0066】実施例1

(イ)成分として(イ-1)を70部、(ロ)成分とし  
 て(ロ-1)を30部、及び(ハ)成分として(ハ-  
 1)を100部、とを200℃に設定したシリンダー径  
 45mm、L/D=32の二軸押出機(池貝社製)を用  
 いて200rpmで熔融混練りした後、ペレット化物と  
 し、このペレット化物を用いて2mm厚のプレス成形に  
 て、200℃で2mm厚の物性評価用の試験片を作製し  
 た。上記記載の方法により物性評価を行った。結果を表  
 4に示す。

## 【0067】実施例2～25、比較例1～4

表4～表6に示す配合処方を用い実施例1と同様に試験  
 片を作製し、物性評価を行った。結果を以下の表4～表  
 6に示す。

## 【0068】

## 【表4】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例2	比較例3	比較例4
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	-	40	40	70	-	70
(イ-2)成分含量	-	-	-	-	-	70	30	-	-	70	-
(ロ)成分種	ロ-7	ロ-8	ロ-9	ロ-10	ロ-11	ロ-10	ロ-7	ロ-7	ヒ-2	ヒ-3	MAH-SEBS
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(ハ-2)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-3)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-4)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-5)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(ニ-1)成分含量	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-
引張破断強度(MPa)	15.5 合格	18.5 合格	18.5 合格	18.3 合格	16.8 合格	17.5 合格	15.5 合格	15.8 合格	12.5 不合格	10.5 不合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	350 合格	320 合格	280 合格	250 合格	280 合格	350 合格	270 合格	250 合格	200 合格	145 不合格	50 不合格
硬度(ショア D)	82 合格	61 合格	59 合格	63 合格	66 合格	80 合格	81 合格	60 合格	65 合格	66 合格	75 不合格
絶縁抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	2.30E+14 合格	5.00E+14 合格	3.50E+14 合格	2.50E+14 合格	1.40E+14 合格	7.00E+14 合格	3.80E+14 合格	1.50E+14 合格	1.50E+12 不合格	2.00E+12 不合格	3.20E+14 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格
加熱変形(%)	25 合格	15 合格	10 合格	20 合格	20 合格	45 合格	25 合格	25 合格	60 不合格	85 不合格	25 合格
難燃性(秒)	40 合格	45 合格	50 合格	35 合格	40 合格	45 合格	35 合格	40 合格	35 合格	40 合格	40 合格

【0070】

\* \* 【表6】

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
(イ-1)成分含量	70	70	70	70	70	-	60
(イ-2)成分含量	-	-	-	-	-	70	-
(ロ)成分種	ロ-12	ロ-13	ロ-14	ロ-15	ロ-12	ロ-13	ロ-13
(ロ)成分含量	30	30	30	30	30	30	40
(ハ-1)成分含量	100	100	100	100	-	100	-
(ハ-2)成分含量	-	-	-	-	100	-	100
(ハ-3)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-4)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ハ-5)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
(ニ-1)成分含量	-	-	-	-	-	-	-
引張破断強度(MPa)	17.5 合格	15.5 合格	17.8 合格	18.5 合格	16.5 合格	17.3 合格	19.5 合格
引張破断伸び(%)	200 合格	160 合格	210 合格	190 合格	170 合格	180 合格	210 合格
硬度(ショア D)	63 合格	64 合格	63 合格	62 合格	60 合格	58 合格	62 合格
絶縁抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	1.50E+14 合格	1.70E+14 合格	1.30E+14 合格	2.00E+14 合格	3.40E+14 合格	2.60E+14 合格	1.70E+13 合格
加熱巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
低温巻付	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
加熱変形(%)	25 合格	20 合格	25 合格	30 合格	25 合格	20 合格	25 合格
難燃性(秒)	35 合格	50 合格	45 合格	55 合格	35 合格	40 合格	40 合格

【0071】表4～表6より、本発明の組成物である実施例1～25では、引張破断強度が15MPa以上、引張破断伸び度が150%以上、体積固有抵抗値が $1 \times 10^{14}$ 以上、巻き付けテストで合格、加熱変形で合格、難燃性で合格であり、物性のバランスの取れた重合体組成

物であることが判る。これに対し、本発明の変性水添共役ジエン系重合体ではない未変性水添重合体を用いた比較例1～3では、引張破断強度、耐熱性、耐絶縁性に劣るなど、物性のバランスの取れていない重合体組成物であることが判る。また、無水マレイン酸変性水添共役ジ

31

エン系重合体を用いた比較例4では、引張破断伸び、柔軟性、低温巻付性に劣るなど、物性のバランスの取れていない重合体組成物であることが判る。

【0072】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、難燃性に優れるとともに、燃焼した場合であってもハロゲンガス等の有毒ガスの発生がなく、また、リンや鉛等\*

32

\*の環境汚染物質を含有することがなく、引張強さ、引張伸び、耐熱性、低温特性、耐絶縁性及び柔軟性等の諸物性のバランスに優れ、各種電気・電子機器、屋内配線、屋外配線用に使用される絶縁電線、絶縁チューブ、絶縁テープ、電線被覆、絶縁ケーブル、絶縁保護カバー、ケーブル保護カバー、電線保護カバー等の用途に有用な難燃性重合体組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 47/00

C 0 8 L 47/00

H 0 1 B 7/295

H 0 1 B 7/34

B

(72)発明者 服部 岩和

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ  
エスアール株式会社内

F ターム (参考) 4J002 BB03W BB05W BB12W BB14W  
BB15W BB17W BL00X BL01X  
DE066 DE076 DE086 DE096  
DE146 DE286 DK006 FB086  
FB166 FB236 FD136 QQ01  
4J100 AB07Q AS01P AS02P AS03P  
AS04P AS07P BA27H BA27Q  
BA71H BA82Q CA01 CA31  
HA61 HC42 HC59 HC78 JA44  
5G315 CA03 CB02 CB06 CC10 CD03  
CD13

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE 